

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-210986

(43)Date of publication of application : 29.07.2003

(51)Int.Cl.

B01J 23/46  
B01J 27/224  
B01J 29/44  
B01J 35/04  
C01B 3/40  
// H01M 8/06

(21)Application number : 2002-011701

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 21.01.2002

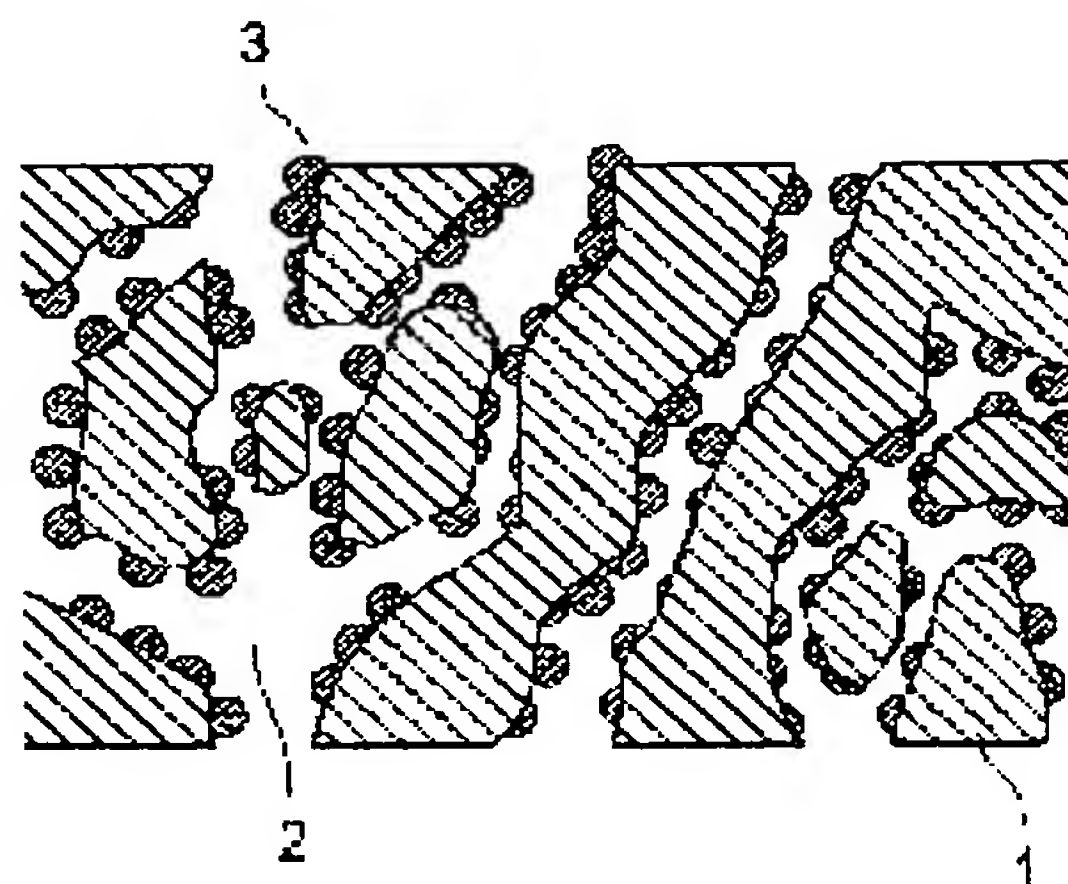
(72)Inventor : AKAMA HIROSHI

## (54) FUEL MODIFYING CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrocarbon type fuel modifying catalyst capable of realizing the modification of fuel even at a relatively low temperature with high fuel conversion efficiency and high selectivity and capable of sharply reducing the size of a modifying catalyst system.

SOLUTION: This fuel modifying catalyst for a fuel cell includes a monolithic support having through-holes formed to the wall part thereof, an adherend adhering to the insides of the through-holes to contract the diameter of the through-holes and a modifying catalytic component. Fuel gas can pass through the through-holes of the wall part of the support.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]It is a fuel reforming catalyst for fuel cells which can penetrate said wall of fuel gas by circulating said breakthrough including a monolith type base material which has a breakthrough which penetrates a wall, an affix which adheres to an inside of said breakthrough and forms fine pores in said breakthrough, and a reforming catalyst ingredient.

[Claim 2]The fuel reforming catalyst according to claim 1, wherein D-(dV/dD) plot (D is an aperture of fine pores formed when said affix adhered, and V is the capacity of these fine pores) in a breakthrough after said affix adheres has two or more peak tops.

[Claim 3]The fuel reforming catalyst according to claim 2, wherein said peak top exists in the range of 0.5 nm - 0.2 micrometer.

[Claim 4]A fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-3 characterized by coming to carry out the weather strip of the end of a vent of said monolith type base material by turns.

[Claim 5]A fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-4, wherein said affix is a metallic oxide.

[Claim 6]A fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-5, wherein said monolith type base material consists of textiles of one or more sorts of inorganic compounds chosen from a group which consists of silica, alumina, boria, zirconia, and magnesia.

[Claim 7]Said monolith type base material Cordierite ( $2\text{MgO}$  and  $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$  and  $5\text{SiO}_2$ ), Mullite ( $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$  and  $2\text{SiO}_2$ ), A fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-5 consisting of one or more sorts of inorganic compounds chosen from a group which consists of silicon carbide (SiC) and SUPODEYUMEN ( $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{aluminum}_2\text{O}_3$  and  $4\text{SiO}_2$ ).

[Claim 8]A fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-7, wherein said monolith type base material consists of an inorganic compound whose average linear

expansion coefficient of 20-1000 \*\* is below  $6.0 \times 10^{-6}$ /\*\*.

[Claim 9]A fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-8 for which a breakthrough which said Molinos type base material has is characterized by an average pore size being 2-40 micrometers.

[Claim 10]The fuel reforming catalyst according to claim 9 to which a breakthrough which said Molinos type base material has is characterized by an average pore size being 2-20 micrometers.

[Claim 11]The fuel reforming catalyst according to claim 10 to which a breakthrough which said Molinos type base material has is characterized by an average pore size being 2-10 micrometers.

[Claim 12]A fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-11 characterized by coming to arrange said reforming catalyst ingredient inside a breakthrough which said Molinos type base material has.

[Claim 13]A fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-11 characterized by coming to arrange said reforming catalyst ingredient inside a breakthrough which the vent surface of said monolith type base material and said Molinos type base material have.

[Claim 14]The fuel reforming catalyst according to claim 12 or 13 characterized by coming to form a reforming catalyst ingredient which it comes to arrange inside said breakthrough by making said affix containing a reforming catalyst ingredient adhere.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]About the fuel reforming catalyst for generating hydeogen-rich gas from the fuel for fuel cells, in more detail, even if this invention is low temperature, it has high reforming efficiency, and it relates to a fuel reforming catalyst with few yields of the by-product accompanying fuel refining.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although the great expectation to a fuel cell as a next-generation energy source for cars is hung, the method of supplying hydrogen which is the fuel has been big SUBJECT.

[0003]The method of supplying \*\* hydrogen to the method of supplying hydrogen as it is, a method of using the hydrogen from which the town gas whose \*\* methane is the main ingredients, and propane were obtained by carrying out refining and decomposition of the LPG which is the main ingredients, \*\* Various kinds of methods, such as a method of using the hydrogen produced by carrying out refining and decomposition of the liquid fuel, such as methanol, ether, gasoline, and kerosene, are proposed.

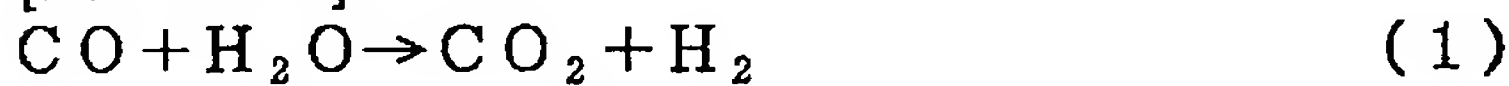
[0004]However, in order to apply the method of the above-mentioned \*\*, the issue which special storage equipment of a high pressure cylinder etc. is needed, and should be conquered [ infrastructure / safety, handling, ] is large. Also when applying the method of the above-mentioned \*\*, it is dealt with and there are problems, such as an infrastructure. When in applying the method of the above-mentioned \*\* it is on board, methanol is reformed and it obtains hydrogen, there is a problem of many, such as an infrastructure and toxicity with a low energy density, and a price. However, when using the hydrocarbon fraction of the gasoline currently used conventionally or gasoline resemblance as a motor spirit, an energy density is also comparatively high and there is also no problem of an infrastructure. Therefore, considering it as hydrogen sources, and it being on board and reforming the hydrocarbon fraction of the gasoline generally conventionally used as fuel or gasoline resemblance can say that it is the most convenient from viewpoints of an energy

density, loading nature, an infrastructure, safety, etc. in a present stage.

[0005]One embodiment of refining of the conventional hydrocarbon system fuel is illustrated below. First, using a nickel series catalyst, fuel is reformed at an elevated temperature (700 \*\* - about 800 \*\*), and hydrogen containing gas is obtained. Since CO which carried out the byproduction contains about 10% in reformed gas, it changes into H<sub>2</sub> succeedingly by CO water gas shift reaction (CO conversion reaction) of a following formula (1).

[0006]

[Formula 1]



[0007]This CO conversion reaction is a typical thermodynamic control reaction.

It is as required as an elevated temperature to advance a reaction efficiently at low temperature as much as possible from a balance approaching the left.

however, the actual condition -- low temperature -- high -- since there is no activity catalyst, CO concentration is lowered as much as possible using the high temperature form catalyst, it ranks second and CO concentration is lowered to about 1% with a low temperature form catalyst. Remains CO is removed to 40 ppm or less than it using a CO selective oxidation catalyst, and is sent to a fuel cell stack.

[0008]Therefore, the conventional reforming catalyst system needs the catalyst of four stages of a fuel reforming catalyst + high temperature form CO conversion catalyst + low temperature form CO conversion catalyst + CO selective oxidation catalyst. On the occasion of application on vehicles, a miniaturization and a weight saving are important and reducing the capacity of this 4 stage \*\*\*\* reforming catalyst system is called for.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the catalyst of the four above-mentioned stage, CO conversion catalyst occupies capacity most. Therefore, if the CO concentration contained in the hydeogen-rich gas discharged from the fuel reforming catalyst of the upstream can be reduced, large down SAIZUINGU of a reforming catalyst system will become possible. Consideration of reduction of various heat-resistant measure expenses and improvement in energy efficiency carries out desire of the development of the reforming catalyst which advances a reforming reaction at low temperature more.

[0010]In view of the above-mentioned matter, even if this invention is low temperature comparatively, it can realize fuel refining in a high fuel inversion rate and selectivity, and an object of this invention is to provide the hydrocarbon system fuel reforming catalyst which makes possible large down SAIZUINGU of a reforming catalyst system.

[0011]

[Means for Solving the Problem]By making a fuel reforming catalyst a wall flow type at which fuel gas circulates a wall, when this invention person inquires wholeheartedly that an aforementioned problem should be solved, making an affix adhere to a breakthrough which it comes to form in a wall, and forming detailed fine pores, It found out that a fuel inversion



rate and selectivity of a fuel reforming catalyst could be raised, and this invention was completed. Specifically, an aforementioned problem is solved by invention which has the following composition.

[0012]The invention according to claim 1 by circulating said breakthrough including a monolith type base material which has a breakthrough which penetrates a wall, an affix which adheres to an inside of said breakthrough and forms fine pores in said breakthrough, and a reforming catalyst ingredient, It is a fuel reforming catalyst for fuel cells which can penetrate said wall of fuel gas.

[0013]D-(dV/dD) plot in a breakthrough after said affix adheres in the invention according to claim 2 (D is an aperture of fine pores formed when said affix adhered, and) V is the fuel reforming catalyst according to claim 1 having some two or more peak tops to capacity of these fine pores.

[0014]The invention according to claim 3 is the fuel reforming catalyst according to claim 2, wherein said peak top exists in the range of 0.5 nm - 0.2 micrometer.

[0015]The invention according to claim 4 is a fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-3 characterized by coming to carry out the weather strip of the end of a vent of said monolith type base material by turns.

[0016]The invention according to claim 5 is a fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-4, wherein said affix is a metallic oxide.

[0017]The invention according to claim 6 is a fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-5, wherein said monolith type base material consists of textiles of one or more sorts of inorganic compounds chosen from a group which consists of silica, alumina, boria, zirconia, and magnesia.

[0018]The invention according to claim 7 said monolith type base material, Cordierite ( $2\text{MgO}$  and  $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$  and  $5\text{SiO}_2$ ), Mullite ( $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$  and  $2\text{SiO}_2$ ), It is a fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-5 consisting of one or more sorts of inorganic compounds chosen from a group which consists of silicon carbide (SiC) and SUPODEYUMEN ( $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{aluminum}_2\text{O}_3$  and  $4\text{SiO}_2$ ).

[0019]The invention according to claim 8 is a fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-7, wherein said monolith type base material consists of an inorganic compound whose average linear expansion coefficient of 20-1000 \*\* is below  $6.0 \times 10^{-6}/^{**}$ .

[0020]A breakthrough in which said Molinos type base material has the invention according to claim 9 is a fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-8, wherein an average pore size is 2-40 micrometers.

[0021]A breakthrough in which said Molinos type base material has the invention according to claim 10 is the fuel reforming catalyst according to claim 9, wherein an average pore size is 2-20 micrometers.

[0022]A breakthrough in which said Molinos type base material has the invention according to claim 11 is the fuel reforming catalyst according to claim 10, wherein an average pore

size is 2-10 micrometers.

[0023]The invention according to claim 12 is a fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-11 characterized by coming to arrange said reforming catalyst ingredient inside a breakthrough which said Molinos type base material has.

[0024]The invention according to claim 13 is a fuel reforming catalyst given in any 1 paragraph of claims 1-11 characterized by coming to arrange said reforming catalyst ingredient inside a breakthrough which the vent surface of said monolith type base material and said Molinos type base material have.

[0025]It is the fuel reforming catalyst according to claim 12 or 13 characterized by coming to form a reforming catalyst ingredient which comes to arrange the invention according to claim 14 inside said breakthrough by making said affix containing a reforming catalyst ingredient adhere.

[0026]

[Effect of the Invention]According to this invention constituted as mentioned above, the following effects are done so for every claim.

[0027]The fuel reforming catalyst for fuel cells according to claim 1 consists of a monolith type base material which has a breakthrough which penetrates a wall, and the affix adhering to the breakthrough surface comes to form fine pores in a breakthrough. When it has such composition, even if it is a low temperature compared with the conventional method, the conversion to hydrogen of fuel gas can fully be advanced by operation of the fine pores which have a very detailed aperture. Moreover, the generated amount of by-products, such as CO, can be stopped low. And as a result of reducing the CO concentration contained in the hydrogen-rich gas in which refining was carried out by the fuel reforming catalyst, CO conversion catalyst for reducing the CO concentration contained in this hydrogen-rich gas can be simplified, and large down SAIZUINGU of the reforming catalyst whole system becomes possible. When it applies to a fuel cell electric vehicle, the weight saving of the body, the miniaturization of a power plant, etc. are attained. Since a reforming reaction can be advanced at low temperature as compared with the conventional method, the necessity of taking various heat-resistant measures against a reactor etc. can be excluded. Therefore, effects, such as simplification of a system, improvement in reliability, and reduction of facility cost, are acquired by using the catalyst system which uses the fuel reforming catalyst of this invention. Since there are few amounts of energy which the temperature up of reaction temperature takes and they can be managed with low temperature as other effects that a reforming reaction can be advanced, it is mentioned that energy efficiency increases.

[0028]By making the affix which makes two or more peak tops produce in D-(dV/dD) plot about the fine pores formed of said affix adhere, if it is in the invention according to claim 2, The fuel inversion rate and selectivity of fuel gas by a fuel reforming catalyst can be raised effectively. Although the mechanism from which such an effect is acquired is unknown at a present stage, it is having a certain amount of [ the size of the fine pores inside the

breakthrough which acts as what is called a micro reactor ] distribution, and it is thought that it is because molecular diffusion is promoted.

[0029]If it is in the invention according to claim 3, the peak top in said D-(dV/dD) plot can make a high fuel inversion rate and selectivity reveal by making an affix which exists in the range of 0.5 nm - 0.2 micrometer adhere. Since a reaction advances by relatively high temperature, when circulating fuel gas inside the breakthrough which has such fine pores, a prominent effect reveals the fuel reforming reaction using the fuel reforming catalyst of this invention.

[0030]If it is in the invention according to claim 4, by carrying out the weather strip of the vent of a monolith type base material by turns, the gas touch area of a reforming catalyst ingredient can be raised, and improvement in a fuel inversion rate can be aimed at, without raising pressure loss.

[0031]If it is in the invention according to claim 5, a fuel reforming catalyst with high fuel inversion rate and selectivity can be acquired by making a metallic oxide fix to the inside of the breakthrough which penetrates the wall of a monolith type base material, and forming detailed fine pores.

[0032]If it is in the invention according to claim 6, when a monolith type base material is formed from the textiles of one or more sorts of inorganic compounds chosen from the group which consists of silica, alumina, boria, zirconia, and magnesia, the wall which fuel gas penetrates using the space between textiles can be produced suitably. Since the size of a breakthrough is controllable by the thickness of textiles, and adjustment of density simple, manufacture of a monolith type base material is also easy.

[0033]If it is in the invention according to claim 7, a monolith type base material Cordierite ( $2\text{MgO}$  and  $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$  and  $5\text{SiO}_2$ ), By forming from mullite ( $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$  and  $2\text{SiO}_2$ ), silicon carbide (SiC), and one or more sorts of inorganic compounds chosen from SUPODEYUMEN ( $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{aluminum}_2\text{O}_3$  and  $4\text{SiO}_2$ ), A fuel reforming catalyst with high fuel inversion rate and selectivity can be acquired.

[0034]If it is in the invention according to claim 8, when the average linear expansion coefficient of  $20\text{-}1000$  \*\* forms a monolith type base material from the inorganic compound which is below  $6.0 \times 10^{-6}/**$ , it can be considered as the fuel reforming catalyst excellent in the thermal shock. When it has such outstanding thermal shock nature, the crack by the heat stress under reforming reaction can be prevented, and a high fuel inversion rate can be maintained over a long period of time. That is, it can be considered as the fuel reforming catalyst excellent in endurance.

[0035]Also in [ when the average pore size of the breakthrough which penetrates the wall according to claim 9 formed in the wall of a monolith type base material like is 2-40 micrometers ] the bottom of a high LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) condition, The blow by of fuel gas is controlled and a high fuel inversion rate can be secured.

[0036]When the average pore size of the breakthrough which penetrates the wall according



to claim 10 formed in the wall of a monolith type base material like is 2-20 micrometers, the contacting efficiency of a reforming catalyst ingredient and fuel gas can be raised further. For this reason, after maintaining the outstanding fuel inversion rate and selectivity, the fall of refining temperature can be aimed at.

[0037]When the average pore size of the breakthrough which penetrates the wall according to claim 11 formed in the wall of a monolith type base material like is 2-10 micrometers, the contacting efficiency of a reforming catalyst ingredient and fuel gas can be raised further. For this reason, after maintaining the outstanding fuel inversion rate and selectivity, the further fall of refining temperature can be aimed at.

[0038]If it is in the invention according to claim 12, the fuel inversion rate and selectivity of a fuel reforming catalyst can be raised by making a reforming catalyst ingredient support inside the breakthrough which it comes to form in the wall of a monolith type base material.

[0039]If it is in the invention according to claim 13, the fuel inversion rate and selectivity of a fuel reforming catalyst can be further raised by forming a reforming catalyst ingredient in the wall of a monolith type base material, and the vent surface of a monolith type base material.

[0040]Since the affix made to adhere to a breakthrough is made to contain a reforming catalyst ingredient beforehand and it makes it come to adhere to the inside of a breakthrough if it is in the invention according to claim 14, a process can be simplified as compared with the case where distributed support of the reforming catalyst ingredient is carried out inside a breakthrough afterwards. The distribution control of the reforming catalyst ingredient inside a breakthrough is easy.

[0041]

[Embodiment of the Invention]This invention is a fuel reforming catalyst for fuel cells which can penetrate said wall of fuel gas by circulating said breakthrough including the monolith type base material which has a breakthrough which penetrates a wall, the affix which adheres to the inside of said breakthrough and forms fine pores in said breakthrough, and a reforming catalyst ingredient. First, it explains, referring to drawings for the flow and reforming reaction of gas in the fuel reforming catalyst of this invention.

[0042]Drawing 1 is a mimetic diagram showing the section structure of the wall of the monolith type base material used for this invention. The monolith type base material which constitutes the fuel reforming catalyst of this invention has the breakthrough 2 which penetrates the wall 1. The breakthrough 2 may be in the state which became entangled intricately, as shown in drawing 1, and each breakthrough may come to penetrate a wall independently. The affixes 3, such as a metallic oxide, adhere to breakthrough 2 inside, and, thereby, the aperture of the breakthrough 2 is reduced to it. However, by circulating the breakthrough 2 to which the aperture was reduced as shown in drawing 1, not the thing that makes the breakthrough 2 blockade by the affix 3 but fuel gas can penetrate the wall 1, and can circulate. while minute fine pores exist in this affix 3 (not shown) and fuel gas circulates the breakthrough 2 -- this -- it reacts inside minute fine pores. Various gestalten,

such as a gestalt which the part in particular where a reforming catalyst ingredient (not shown) is supported is not limited, it is included by the affix 3 so that it may mention later, and is supported by breakthrough 2 inside, and a gestalt by which spreading formation is carried out on the surface of the wall 1, are mentioned.

[0043]When a monolith type base material is made into such a "wall flow" type, the fuel inversion rate from fuel gas to hydrogen can be raised, and, moreover, the generated amount of by-products, such as CO, can be reduced (improvement in selectivity). Although the mechanism which becomes high has a fuel inversion rate and unknown selectivity, while fuel gas circulates a reduction breakthrough, it is thought that it is for the minute fine pores which exist in the affix 3 to act effectively as what is called a micro reactor.

[0044]The affix used is not limited, especially if it separates easily and does not fall by the flow of fuel gas, but it can illustrate a metallic oxide. As an example of a metallic oxide, alumina, silica, magnesia, zirconia, a titania, silica alumina, zeolite, etc. are mentioned. The size in particular of a metallic oxide is not limited and what is necessary is just to determine it in consideration of the ease of adhering, reactivity, endurance, etc. However, in making it adhere to the inside of the breakthrough currently formed in the wall of a monolith type base material, it is needed that it is smaller than the aperture of this breakthrough.

Generally, the powdered metallic oxide which has the particle diameter of about 0.1-1.5 micrometers is suitable. Although specific surface area in particular is not limited, either, it is good to use the thing about  $60\text{-}350\text{ m}^2/\text{g}$ .

[0045]It is preferred that D-(dV/dD) plot [horizontal-axis:D, vertical-axis: (dV/dD)] when capacity of D and these fine pores is set to V for the aperture of the fine pores formed of the affix 3 about adhesion of the affix 3 to the breakthrough 2 has two or more peak tops. Thereby, the fuel inversion rate and selectivity of fuel gas by a fuel reforming catalyst can be raised effectively. Although the mechanism from which such an effect is acquired is unknown at a present stage, it is having a certain amount of [ the size of the minute fine pores which act as what is called a micro reactor ] distribution, and it is thought that it is because the molecular diffusion inside the inside of fine pores and a breakthrough is promoted. The "peak top" as used in this invention means the top of a substantial peak excluding the peak based on the error on statistics. Therefore, the peak produced by the noise is not counted as a peak.

[0046]When it exists in the range of 0.5 nm - 0.2 micrometer, since a high fuel inversion rate and selectivity are revealed, the peak top in said D-(dV/dD) plot is preferred. A prominent effect is acquired when circulating to the narrow channel of such an aperture, since a reaction advances the fuel reforming reaction using the fuel reforming catalyst of this invention by relatively high temperature. In order to heighten effectively the molecular diffusion effect produced by what it has two or more peak tops for (that is, it has a certain amount of [ the size of fine pores ] distribution), It is preferred to have at least one peak top to a 0.5-10-nm meso field in at least one peak top and a 0.05-0.2-micrometer macro area.

The aperture of minute fine pores can be measured by general means by which  $N_2$  adsorption was used, such as a volumetric method and a method of mercury penetration. When searching for pore distribution, it is common to use a BJH type, DR type, etc. (edited by Catalysis Society of Japan, the catalyst lecture 3, the characterization of a solid catalyst, Kodansha, p210-213).

[0047]A monolith type base material will not be limited, especially if fuel gas penetrates a wall and can circulate. The size in particular of a monolith type base material is not limited, either, and what is necessary is just to determine according to the refining capability which the device with which a fuel reforming catalyst is applied needs. As a manufacturing method of a monolith type base material, the method of forming from the textiles of an inorganic compound and the method of using the inorganic compound which has porous structure are mentioned.

[0048]As for the vent of a monolith type base material, it is preferred that the weather strip of the end is carried out by turns. It explains referring to drawing 2 and drawing 3 for this operation. Drawing 2 is a general-view sectional view showing one embodiment (wall flow type) of the fuel reforming catalyst concerning this invention. Drawing 3 is an appearance sectional view showing one embodiment (flow through type) of the conventional fuel reforming catalyst. An arrow shows the flow of fuel gas among a figure. First, the fuel gas by which refining is carried out is supplied to the end of the vent of a monolith type base material from the exterior. In the conventional fuel reforming catalyst shown in drawing 3, fuel gas circulates a vent and is discharged from the other end of a vent. A fuel reforming reaction advances by operation of the reforming catalyst ingredient arranged on the wall surface (vent surface) of a monolith type base material. However, since there are few contact surface products of fuel gas and a fuel reforming catalyst, a fuel inversion rate is not so high. Since the rate discharged by running will increase without contacting a reforming catalyst ingredient if a fuel gas flow becomes large when the reforming catalyst ingredient of a flow through type is used, reaction efficiency cannot but fall to some extent. The supplied fuel gas can flow into the vent which adjoins through the breakthrough which it comes to form in the wall of a monolith type base material in this point and the fuel reforming catalyst concerning this invention shown in drawing 2. At this time, by carrying out the weather strip of the end of the vent which adjoins as shown in drawing 2 by turns, promotion of circulation of the fuel gas to the adjoining vent which passed through the breakthrough formed in the wall of a monolith type base material can be aimed at, and the contact surface product of fuel gas and a fuel reforming catalyst ingredient increases. As a result, a fuel inversion rate and selectivity can be raised. In this invention, usual [ from a fuel gas feed hopper / in / in a "vent" / a monolith type base material / to a fuel gas outlet (weather-strip part of a feed hopper or an exit when the weather strip is carried out) ] says the hole of the size about a millimeter order. On the other hand, a "breakthrough" means the hole of the micrometer order which it comes to form in the wall of a monolith type base material.



[0049]The weather strip of a monolith type base material can prepare the slurry containing weather-strip materials, such as ceramics, and can perform carrying out the weather strip of this by applying to the part for which it asks and calcinating continuously to it.

[0050]Silica, alumina, boria, zirconia, magnesia, etc. are mentioned as an example of the inorganic compound used when forming a monolith type base material from the textiles of an inorganic compound. It may use combining these. What is necessary is to bundle and press these inorganic compound textiles, to process it into a sheet shaped paper first, and just to use techniques, such as considering it as honeycomb shape using this, in order to fabricate to a monolith type base material.

[0051]As an example of an inorganic compound of having porous structure, Cordierite ( $2\text{MgO}$  and  $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$  and  $5\text{SiO}_2$ ), mullite ( $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$  and  $2\text{SiO}_2$ ), silicon carbide (SiC), SUPODEYUMEN ( $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{aluminum}_2\text{O}_3$  and  $4\text{SiO}_2$ ), etc. are mentioned. It may use combining these. From such materials, it can fabricate to a monolith type base material using known art.

[0052]Since such materials have good thermal shock resistance, they are suitable as a base material of the reforming catalyst exposed to an elevated temperature. Also materials other than the above, the average linear expansion coefficient of 20-1000 \*\* can apply the following  $[6.0 \times 10^{-6}/**]$  suitably. In order to improve the endurance of a fuel reforming catalyst, it is also effective to form the layer (inorganic porous body layer) which becomes an inside of the breakthrough of the inorganic compound which constitutes a monolith type base material from inorganic porous bodies, such as zeolite. When such an inorganic porous body layer is formed, destruction of the inorganic compound which constitutes the monolith type base material by the thermal expansion of a monolith type base material can be controlled, and the refining performance outstanding over the long period of time can be maintained. As zeolite, MFI type zeolite, mordenite, beta zeolite, Zeolite, such as FAU (faujasite) type zeolite, FER (ferrierite) type zeolite, ERI (erionite) type zeolite, LTL (L type) type zeolite, and CHA (CHABA site) mold zeolite, is mentioned.

[0053]As for the average pore size of the breakthrough which penetrates the wall of the monolith type base material to be used, it is preferred that it is 2-40 micrometers. When an average pore size is less than 2 micrometers, there is a possibility that the pressure loss in the high SV conditions more than  $\text{SV}=100,000\text{h}^{-1}$  may become large, for example. On the contrary, in exceeding 40 micrometers, there is a possibility that the detailed fine pores formed in the inside of a breakthrough can fully be utilized, and a fuel inversion rate and selectivity may fall as a result. As for the average pore size of the breakthrough which a monolith type base material has from a viewpoint of aiming at further improvement in a fuel inversion rate and selectivity, by improvement in the contact surface product of a reforming catalyst ingredient and fuel gas, it is more preferred that it is 2-20 micrometers, and it is still more preferred that it is 2-10 micrometers. The average pore size of the breakthrough which a monolith type base material has can be measured, for example with the mercury



porosimeter.

[0054]The reforming catalyst ingredient in particular used for the fuel reforming catalyst of this invention is not limited. A publicly known catalyst may be used now, and even if it is a case where the catalyst developed newly is used, when it has the composition of this invention, of course, it belongs to the technical scope of this invention. If it illustrates about a publicly known catalyst now, rhodium (Rh), a ruthenium (Ru), platinum (Pt), nickel (nickel), etc. will be mentioned. Although the holding amount of a reforming catalyst ingredient is followed to a use, the base material to be used, etc. and cannot be specified uniquely that what is necessary is just to make a \*\*\*\* decision, it is common in about 0.2-20g/l.

[0055]The part where a reforming catalyst is arranged will not be limited, especially if fuel gas is contacted and effective refining can be performed. For example, the catalyst bed containing a reforming catalyst ingredient can be formed in the vent surface of a monolith type base material. It may arrange inside a breakthrough. As shown in drawing 2, a catalyst bed may be formed in the vent surface, and a reforming catalyst ingredient may be arranged also inside the breakthrough of a wall. In order to carry out the maximum practical use of the effective refining by the breakthrough provided in the wall of the monolith type base material, it is preferred to arrange a reforming catalyst ingredient inside the breakthrough of a wall. However, it may be only the composition in which the catalyst bed was formed for example, on the vent surface instead of what eliminates the gestalt which does not arrange a reforming catalyst ingredient inside the breakthrough of a wall. If it compares with the honeycomb catalyst of a flow through type (refer to drawing 3) in this case even if it is, since fuel gas penetrates the formed inside of a catalyst bed and it circulates, improvement in a fuel inversion rate can be aimed at. When forming a catalyst bed in the vent surface, it is preferred to form a hole so that fuel gas can penetrate a catalyst bed. It is preferred to make it the aperture of the hole which specifically makes comparatively coarse the particles of the fuel reforming catalyst which forms a catalyst bed, and is formed, and the aperture of the breakthrough which a monolith type base material has become comparable. By doing in this way, the ratio of consumed water of the reforming catalyst ingredient which contributes to a reaction can be raised.

[0056]As for the affix 3 of breakthrough 2 inside, it is preferred to form by preparing the compound which contained the reforming catalyst ingredient beforehand, and making it adhere. Thus, when making the affix 3 adhere after making a reforming catalyst ingredient contain beforehand, it is advantageous in process. Namely, what is necessary is just to make the compound which contained the reforming catalyst ingredient beforehand adhere, and to consider it as the affix 3, when wishing to arrange a reforming catalyst ingredient inside a breakthrough. On the other hand, complication of a process is invited, when carrying out distributed support after forming the affix 3. When adopting the method which makes the reforming catalyst ingredient contain beforehand moreover, it also has the advantage that the distribution control of the reforming catalyst ingredient inside a

breakthrough is easy.

[0057]The fuel gas in particular, as for, refining is carried out by the fuel reforming catalyst of this invention is not limited, and the gas containing hydrocarbon system fuel is mentioned as a classic example. As for hydrocarbon system fuel, gasoline, kerosene, gas oil, natural gas (LNG), naphtha, a fuel oil, asphalt, etc. are mentioned. These may combine and use. Fuel gas may contain ingredients other than hydrocarbon system fuel, such as air and a steam, if needed.

[0058]Then, the manufacturing method of the fuel reforming catalyst of this invention is explained. However, the following methods are not limited to the method of being only one embodiment and illustrating. For example, what is necessary is just to determine suitably the support method of the reforming catalyst ingredient to be used, the drying method of the slurry which consists of an applied reforming catalyst ingredient, etc. according to the conventional method according to size, a kind, etc. of fuel reforming catalyst to manufacture.

[0059]First, a monolith type base material is prepared. Since the monolith type base material to be used can use what explained [ above-mentioned ], it omits explanation here.

[0060]In making an affix adhere to the inside of the breakthrough which a monolith type base material has, the slurry which consists of affixes is prepared first. The preparation of a slurry can adopt the method of usually using in creation of a catalyst. The quantity of an affix and the quantity of a medium which are contained in a slurry should just include optimum dose in consideration of the workability in the case of being impregnated or slurry spraying. When making regularity slurry volume sprayed on a monolith type base material, the amount of arrangement of the affix in a monolith type base material can be adjusted by adjustment of the amount of affixes in a slurry.

[0061]What is necessary is to spray a slurry on a monolith type base material, and just to repeat the operation which carries out vacuum suction, in order to make an affix permeate the inside of the breakthrough currently formed in the wall of a monolith type base material. Repeat frequency is determined in consideration of the affix concentration contained in a slurry, and the coating weight of an affix. For example, 1 l. of "slurries can be sprayed and methods, such as 10 cycle \*\*\*\*\*, can be used for -> vacuum-drying" to support a 10-g affix using the slurry whose affix concentration is 1g/l. The spraying can adopt a centrifugal method, a two fluid nozzle method, a high pressure nozzle method, etc., for example.

[0062]Then, hot air drying is carried out and the solvent of a slurry is volatilized. What is necessary is just to determine the temperature of hot air drying in consideration of the boiling point of the solvent of a slurry to volatilize. When water is used as a solvent, it is common to use an about 100-200 °C hot wind. The air heated by steam, an electric heater, etc. can be used for a dried heat source.

[0063]An affix is made to fix to the inside of a breakthrough after desiccation by [ which calcinate a monolith type base material ] carrying out. Calcination may be performed in the air and it may carry out under gas atmospheres which does not contain oxygen

substantially, such as nitrogen and argon. As for a firing condition, it is common to carry out at 400-500 °C for about 1 to 4 hours.

[0064] In order for an affix to arrange a reforming catalyst ingredient to the monolith type base material to which it adhered inside the breakthrough, it is good to impregnate with a monolith type base material the solution in which a reforming catalyst ingredient is contained, and to give desiccation and a baking process. The air heated by steam, an electric heater, etc. can be used for a dried heat source. The temperature of a general hot wind is 100-200 °C. It is common to perform calcination at 400-500 °C for about 1 to 4 hours.

[0065] Before preparing a slurry, you make it support a reforming catalyst ingredient beforehand, in using the metallic oxide etc. which supported reforming catalyst ingredients, such as rhodium, as an affix made to adhere to the inside of a breakthrough although the fuel reforming catalyst concerning this invention can be acquired by such a process. By passing through such a process, the catalyst support process after making an affix adhere can be skipped. In order to use a metallic oxide as an affix for making it support a reforming catalyst ingredient beforehand and to raise support efficiency, it is good to use the thing of powdered voice.

[0066] When forming in the vent surface of a monolith type base material the catalyst bed which consists of a reforming catalyst ingredient, the technique of spraying the slurry prepared with the described method, the technique of applying a slurry, etc. are mentioned. After these processes, it is good to perform the same drying process and baking process as \*\*\*\*.

[0067]

[Example] Hereafter, the fuel reforming catalyst of this invention is explained still in detail using an example and a comparative example. However, this invention is not limited to these examples.

[0068] To activated alumina (gamma alumina) of <Example 1> mean-particle-diameter [ of 1.5 micrometers ], and specific surface area [ of 220 m<sup>2</sup>/g, 1 mass % addition of water and nitric acid acidity alumina sol was done, and it slurred using the ball pot mill.

[0069] On the other hand, the breakthrough (30 micrometers of average pore sizes) which penetrates a wall prepared the monolith type base material (35 mm of 40 ml:phi) of the honeycomb shape made from cordierite for a lab scale examination currently formed over the whole. This monolith type base material has a vent of about 200 cells per square inch, and the vent used that by which the weather strip is carried out by turns. The wall thickness of the monolith type base material was 0.4 mm.

[0070] After spraying the above-mentioned slurry on the monolith type base material by which the weather strip was carried out by turns [ this ], the slurry was made to permeate the inside of a breakthrough by repeating the process which carries out vacuum suction several times. Subsequently, the alumina particle was fixed to the inside of a breakthrough by making it dry by a 120 °C hot wind, and making it calcinate at 400 °C further. The holding



amount of alumina in a monolith type base material was about 100 g/L.

[0071]Rhodium (Rh) concentration impregnated with the nitric acid rhodium solution of 2.2 mass %, made it dry by a 120 °C hot wind for 0.5 hour, and calcinated further the monolith type base material with which this alumina particle was fixed at 500 °C for 2 hours. As a result, the fuel reforming catalyst which carries out about 0.3 mass % support of the rhodium was acquired. When the relation of the aperture of fine pores and capacity which were eventually formed in the inside of the breakthrough which a monolith type base material has of the affix was investigated by creating D-(dV/dD) plot, the peak top was shown in 5.5 nm in an aperture, and 0.15 micrometer.

[0072]The following methods estimated the performance of this fuel reforming catalyst using the fixed-bed circulation type reaction apparatus for catalyst evaluation. Model hydrocarbon fuel of gasoline was made into isooctane ( $C_8H_{18}$ ), and performed the reforming reaction on 450 °C conditions using the fuel gas of a presentation of isooctane =3.5 volume %, air =55 volume %, and steam =41.5 volume %. It analyzes by a gas chromatograph and catalyst outlet gas is a following formula (2). : [0073]

[Equation 1]

$$\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{入口ガス濃度} - \text{出口ガス濃度}}{\text{入口ガス濃度}} \times 100 \quad (2)$$

[0074]The inversion rate of isooctane was calculated. Fuel gas supply was considered as a part for 40-l./with the normal condition reduced property. Gas space velocity was taken as  $60,000h^{-1}$ . Measurement of hydrogen concentration was measured by dry cleaning and  $N_2$  free conditioning. The fuel inversion rate was 89%, hydrogen concentration was 53.4 volume % and CO concentration was 4.7 volume %. A result is combined with the specification of a fuel reforming catalyst, and is shown in Table 1.

[0075]The fuel reforming catalyst was produced like Example 1 except the average pore size of the breakthrough which penetrates a wall having used what is 40 micrometers as a monolith type base material made from cordierite by which the weather strip was carried out alternately with <Example 2>. The holding amount of alumina in a monolith type base material was about 110 g/L. When the relation of the aperture of fine pores and capacity which were eventually formed in the inside of the breakthrough which a monolith type base material has of the affix was investigated by creating D-(dV/dD) plot, in 5.5 nm in an aperture, and 0.15 micrometer, it had a peak top.

[0076]When the performance of the fuel reforming catalyst was evaluated like Example 1, the fuel inversion rate was 85%, hydrogen concentration was 51% and CO concentration was 4.5 volume %. A result is combined with the specification of a fuel reforming catalyst, and is shown in Table 1.

[0077]The fuel reforming catalyst was produced like Example 1 except the mean particle diameter of 1.2 micrometers, and silica/alumina ratio having mass [ about 35 ] % Added the MFI zeolite of about 32 to <Example 3> activated alumina, and having prepared the slurry



further, to it. The holding amount of alumina in a monolith type base material was about 100 g/L. When the relation of the aperture of fine pores and capacity which were eventually formed in the inside of the breakthrough which a monolith type base material has of the affix was investigated by creating D-(dV/dD) plot, in 0.55 nm in an aperture, 5.0 nm, and 0.11 micrometer, it had a peak top.

[0078]When the performance of the fuel reforming catalyst was evaluated like Example 1, the fuel inversion rate was 94%, hydrogen concentration was 56.5% and CO concentration was 4.7 volume %. A result is combined with the specification of a fuel reforming catalyst, and is shown in Table 1.

[0079]Rhodium obtained the rhodium / alumina catalyst powder of which about 2 mass % support was done by impregnating the nitric acid rhodium solution of 4.2 mass % with rhodium concentration, making it dry by a 120 °C hot wind beforehand for 0.5 hour, and making <Example 4> activated alumina calcinate at 500 °C further for 2 hours. 1 mass % addition of water and nitric acid acidity alumina sol was done, and this rhodium / alumina catalyst powder were slurred using the ball pot mill. The fuel reforming catalyst was produced by permeating a monolith type base material and carrying out distributed support of this slurry in the same procedure as Example 1. The holding amount of alumina in a monolith type base material was about 90 g/L. When the relation of the aperture of fine pores and capacity which were eventually formed in the inside of the breakthrough which a monolith type base material has of the affix was investigated by creating D-(dV/dD) plot, in 7.5 nm in an aperture, and 0.18 micrometer, it had a peak top.

[0080]When the performance of the fuel reforming catalyst was evaluated like Example 1, the fuel inversion rate was 86%, hydrogen concentration was 52% and CO concentration was 4.9 volume %. A result is combined with the specification of a fuel reforming catalyst, and is shown in Table 1.

[0081]Except having used alpha alumina (mean particle diameter of 7.5 micrometers) as <Example 5> activated alumina, rhodium obtained the rhodium / alumina catalyst powder of which about 1.8 mass % support was done based on the method of Example 4. To this rhodium / alumina catalyst powder, 1 mass % addition of water and nitric acid acidity alumina sol was done, and it slurred using the ball pot mill. This slurry was sprayed on the fuel reforming catalyst acquired in Example 1, and the catalyst bed whose holding amount of alumina is about 160 g/L was formed in the vent surface of a monolith type base material (refer to drawing 2). Then, it dried and calcinated and the fuel reforming catalyst was completed. Therefore, the total quantity of the amount of alumina arranged inside a breakthrough and the amount of alumina supported by the monolith type base material outer wall is about 260 g/L. When the relation of the aperture of fine pores and capacity which were eventually formed in the inside of the breakthrough which a monolith type base material has of the affix was investigated by creating D-(dV/dD) plot, in 5.5 nm in an aperture, and 0.15 micrometer, it had a peak top.

[0082]When the performance of the fuel reforming catalyst was evaluated like Example 1,

the fuel inversion rate was 97%, hydrogen concentration was 52% and CO concentration was 5.1 volume %. A result is combined with the specification of a fuel reforming catalyst, and is shown in Table 1.

[0083]The fuel reforming catalyst was produced like Example 1 except having used the monolith type base material of the honeycomb shape made from silicon carbide whose average pore size of the breakthrough which penetrates a wall is about 10 micrometers using activated alumina whose mean particle diameter is 0.6 micrometer as <Example 6> activated alumina. The holding amount of alumina in a monolith type base material was about 90 g/L. When the relation of the aperture of fine pores and capacity which were eventually formed in the inside of the breakthrough which a monolith type base material has was investigated by creating D-(dV/dD) plot, in 4.5 nm in an aperture, and 0.11 micrometer, it had a peak top.

[0084]When the performance of the fuel reforming catalyst was evaluated like Example 1, the fuel inversion rate was 92%, hydrogen concentration was 55% and CO concentration was 5.5 volume %. A result is combined with the specification of a fuel reforming catalyst, and is shown in Table 1.

[0085]The fuel reforming catalyst was produced like Example 6 except the average pore size of the breakthrough which penetrates <Example 7> wall having used the monolith type base material of the honeycomb shape made from silicon carbide which is 4 micrometers. The holding amount of alumina in a monolith type base material was about 50 g/L. When the relation of the aperture of fine pores and capacity which were eventually formed in the inside of the breakthrough which a monolith type base material has of the affix was investigated by creating D-(dV/dD) plot, in 4.5 nm in an aperture, and 0.11 micrometer, it had a peak top.

[0086]When the performance of the fuel reforming catalyst was evaluated like Example 1, the fuel inversion rate was 78%, hydrogen concentration was 46% and CO concentration was 4.2 volume %. A result is combined with the specification of a fuel reforming catalyst, and is shown in Table 1.

[0087]The fuel reforming catalyst was produced like Example 1 except having used the monolith type base material (refer to drawing 3) of the usual flow through type which has a vent of about 200 cells per square inch instead of the monolith type base material of the honeycomb shape by which the weather strip was carried out alternately with <the comparative example 1>. The holding amount of alumina in a monolith type base material was about 200 g/L.

[0088]When the performance of the fuel reforming catalyst was evaluated like Example 1, the fuel inversion rate was 60%, hydrogen concentration was 36% and CO concentration was 5.6 volume %. A result is combined with the specification of a fuel reforming catalyst, and is shown in Table 1.

[0089]To the monolith type base material of the honeycomb shape by which the weather strip was carried out alternately with <the comparative example 2>, the fuel reforming

catalyst was produced based on the method of Example 1 by carrying out impregnating support of the solution of the direct nitric acid Rh.

[0090]When the performance of the fuel reforming catalyst was evaluated like Example 1, the fuel inversion rate was 25%, hydrogen concentration was 15% and CO concentration was 3.4 volume %. A result is combined with the specification of a fuel reforming catalyst, and is shown in Table 1.

[0091]

[Table 1]

実施例	触媒仕様						触媒性能		
	支持体成分	貫通孔孔径 /μm	付着物成分	付着物粒子径 /μm	担持量 /gL <sup>-1</sup>	細孔孔径ビーク	燃料転化率 /%	水素濃度 /%	CO濃度 /%
実施例 1	コージェライト	30	アルミナ	1.5	100	0.15μm 5.5nm	89	53.4	4.7
実施例 2	コージェライト	40	アルミナ	1.5	110	0.15μm 5.5nm	85	51	4.5
実施例 3	コージェライト	30	アルミナ セライト	1.5 1.2	100	0.11μm 5.0nm 0.55nm	94	56.5	4.7
実施例 4	コージェライト	30	Rh/ アルミナ	2.2	90	0.18μm 7.5nm	86	52	4.9
実施例 5	コージェライト	30	アルミナ	1.5 7.5	260	0.15μm 5.5nm	97	52	5.1
実施例 6	SiC	10	アルミナ	0.6	90	0.11μm 4.5nm	92	55	5.5
実施例 7	SiC	4	アルミナ	0.6	50	0.11μm 4.5nm	78	46	4.2
比較例 1	コージェライト	40	アルミナ	1.5	200	40μm	60	36	5.6
比較例 2	コージェライト	30	ナフ	-	-	30μm	25	15	3.4

[0092]Each catalyst of the example was excellent in the fuel inversion rate compared with the performance of a fuel reforming catalyst in which it does not adhere to the affix of the flow through type fuel reforming catalyst of the comparative example 1, and the comparative example 2 as shown in Table 1. The result whose CO concentration in the gas after a reaction is equivalent at an example and a comparative example was obtained. Therefore, if it converts into the selectivity of hydrogen and CO, it can be said that the fuel reforming catalyst concerning this invention is excellent in the selectivity about generation of hydrogen gas.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

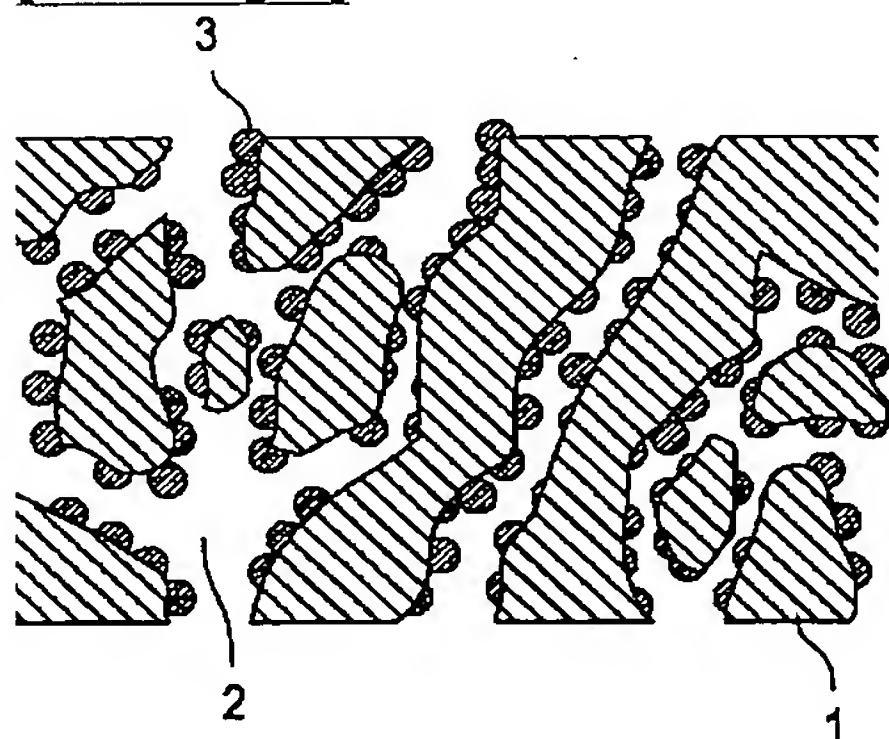
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

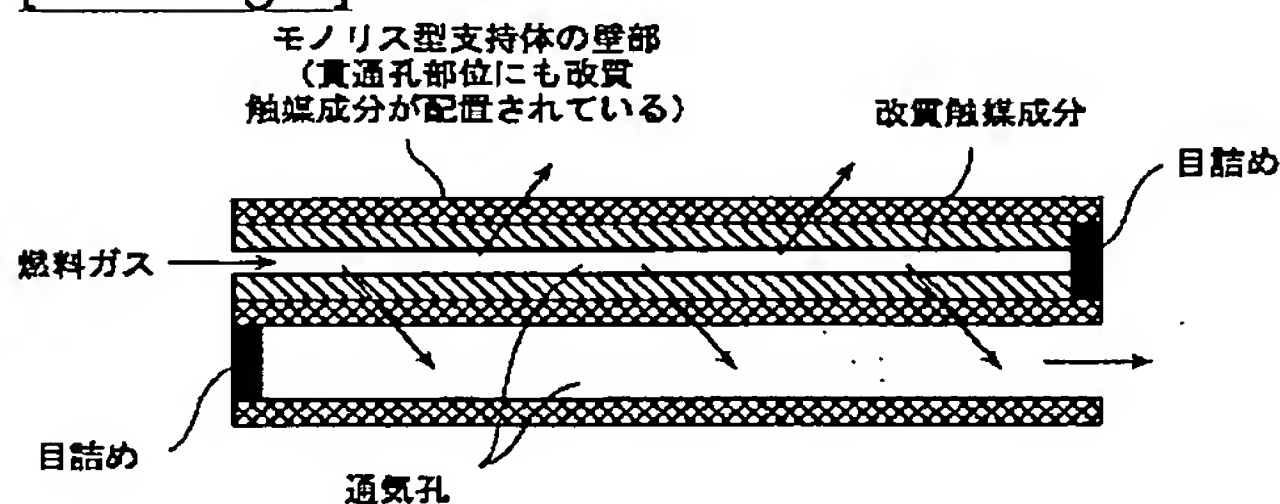
DRAWINGS

---

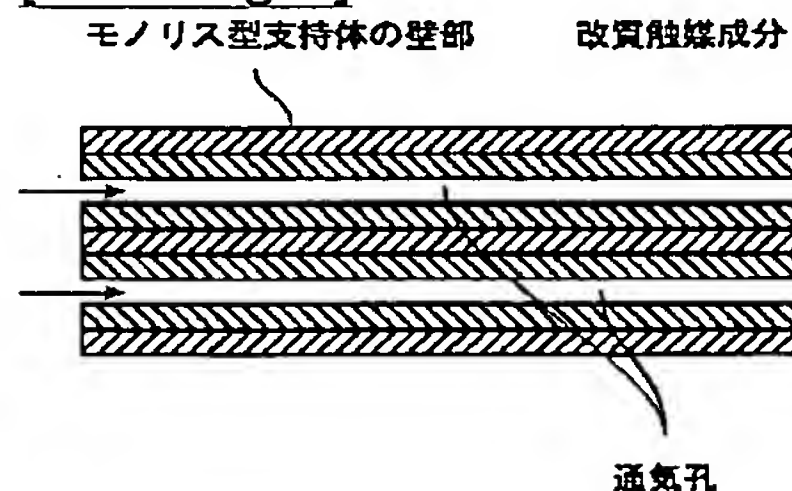
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-210986

(P2003-210986A)

(43)公開日 平成15年7月29日(2003.7.29)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\*(参考)

B 0 1 J 23/46

3 1 1

B 0 1 J 23/46

3 1 1 M 4 G 0 6 9

27/224

27/224

M 4 G 1 4 0

29/44

29/44

M 5 H 0 2 7

35/04

3 0 1

35/04

3 0 1 E

C 0 1 B 3/40

C 0 1 B 3/40

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2002-11701(P2002-11701)

(22)出願日

平成14年1月21日(2002.1.21)

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 赤間 弘

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

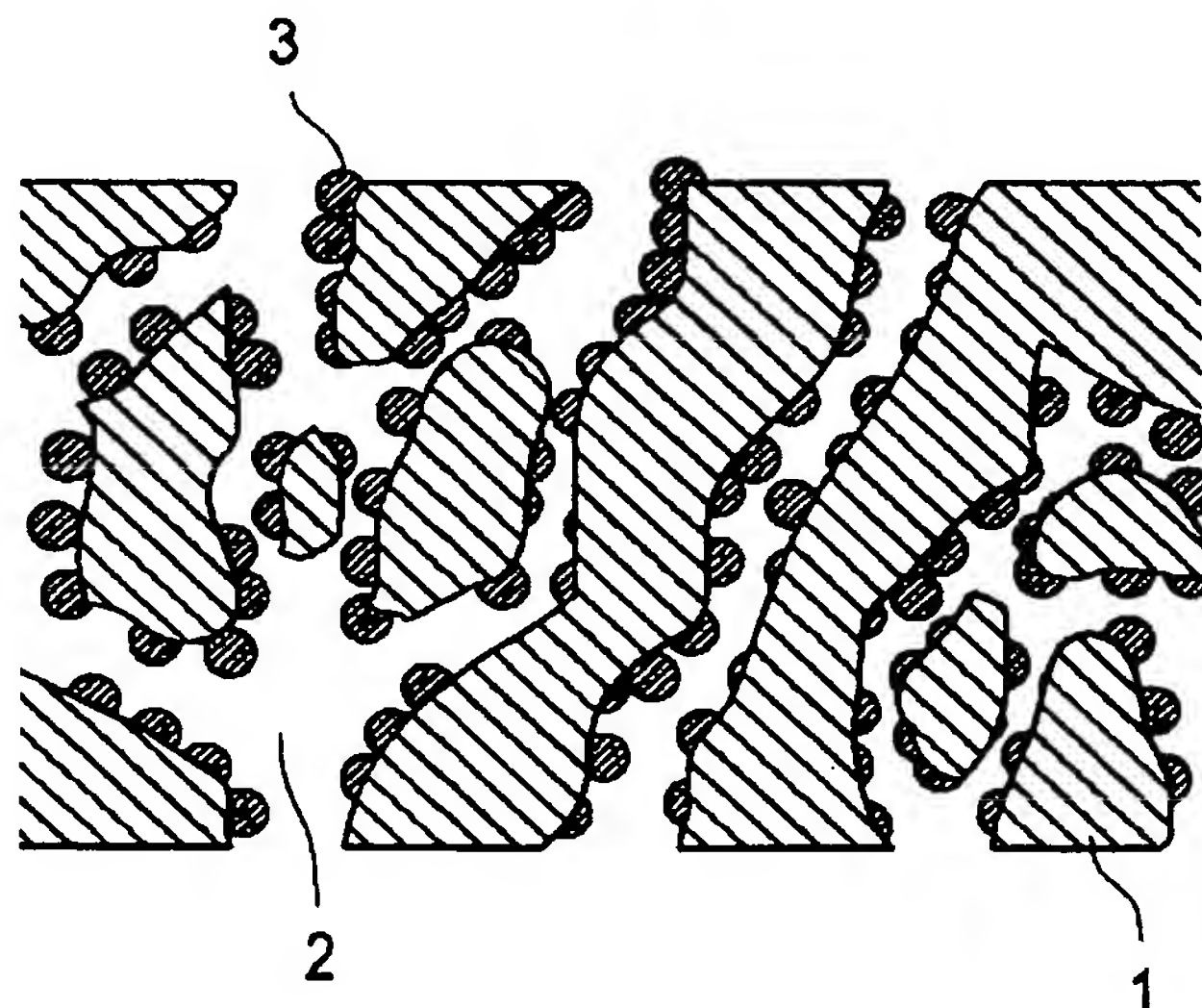
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料改質触媒

(57)【要約】

【課題】 比較的低温であっても高い燃料転化率および選択率での燃料改質を実現でき、改質触媒システムの大幅なダウンサイジングを可能にする炭化水素系燃料改質触媒を提供する。

【解決手段】 壁部を貫通する貫通孔を有するモノリス型支持体と、前記貫通孔内部に付着して前記貫通孔の孔径を縮小させる付着物と、改質触媒成分とを含み、前記貫通孔を流通することにより、燃料ガスの前記壁部の貫通が可能である燃料電池用燃料改質触媒によって、上記課題の解決が可能である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 壁部を貫通する貫通孔を有するモノリス型支持体と、  
前記貫通孔内部に付着して前記貫通孔内に細孔を形成してなる付着物と、  
改質触媒成分と、を含み、  
前記貫通孔を流通することにより、燃料ガスの前記壁部の貫通が可能である、燃料電池用燃料改質触媒。

【請求項2】 前記付着物が付着した後の貫通孔における  $D - (dV/dD)$  プロット ( $D$ は前記付着物が付着することにより形成された細孔の孔径であり、 $V$ は該細孔の容積である) が、2以上のピークトップを有することを特徴とする請求項1に記載の燃料改質触媒。

【請求項3】 前記ピークトップは、 $0.5\text{ nm} \sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に存在することを特徴とする請求項2に記載の燃料改質触媒。

【請求項4】 前記モノリス型支持体の通気孔の端部が交互に目詰めされてなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の燃料改質触媒。

【請求項5】 前記付着物は、金属酸化物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の燃料改質触媒。

【請求項6】 前記モノリス型支持体は、シリカ、アルミナ、ボリア、ジルコニアおよびマグネシアからなる群より選択される1種以上の無機化合物の繊維からなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の燃料改質触媒。

【請求項7】 前記モノリス型支持体は、コージェライト ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )、ムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、炭化珪素 ( $\text{SiC}$ ) およびスポデュメン ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) からなる群より選択される1種以上の無機化合物からなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の燃料改質触媒。

【請求項8】 前記モノリス型支持体は、 $20 \sim 1000^\circ\text{C}$ の平均線膨張率が  $6.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である無機化合物からなることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の燃料改質触媒。

【請求項9】 前記モノリス型支持体が有する貫通孔は、平均孔径が  $2 \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の燃料改質触媒。

【請求項10】 前記モノリス型支持体が有する貫通孔は、平均孔径が  $2 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項9に記載の燃料改質触媒。

【請求項11】 前記モノリス型支持体が有する貫通孔は、平均孔径が  $2 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項10に記載の燃料改質触媒。

【請求項12】 前記改質触媒成分は、前記モノリス型支持体が有する貫通孔内部に配置されてなることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の燃料改質

触媒。

【請求項13】 前記改質触媒成分は、前記モノリス型支持体の通気孔表面および前記モノリス型支持体が有する貫通孔内部に配置されてなることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の燃料改質触媒。

【請求項14】 前記貫通孔内部に配置されてなる改質触媒成分は、改質触媒成分を含有する前記付着物を付着させることによって形成されてなることを特徴とする請求項12または13に記載の燃料改質触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用燃料から水素リッチガスを生成するための燃料改質触媒に関し、より詳しくは、低温であっても高い改質効率を有し、燃料改質に伴う副生成物の発生量が少ない燃料改質触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】次世代の自動車用エネルギー源として燃料電池に大きな期待が掛けられているが、その燃料である水素の供給法が大きな課題となっている。

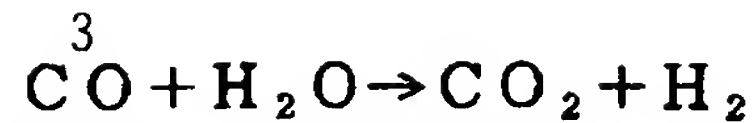
【0003】水素の供給法には、①水素をそのまま供給する方法、②メタンが主成分である都市ガスやプロパンが主成分であるLPGを改質・分解して得られた水素を用いる方法、③メタノール、エーテル、ガソリン、灯油などの液体燃料を改質・分解して得られた水素を用いる方法など各種の方法が提案されている。

【0004】しかしながら、上記①の方法を適用するためには、高圧ボンベなどの特殊な貯蔵設備が必要となり、安全性、ハンドリング、インフラなど克服すべき課題が大きい。また、上記②の方法を適用する場合にも、取り扱い、インフラなどの問題点がある。上記③の方法を適用するにあたっては、メタノールをオンボードで改質して水素を得る場合は、エネルギー密度が低い、インフラ、毒性、価格など数々の問題点がある。しかし、内燃機関用燃料として従来使われているガソリンまたはガソリン類似の炭化水素留分を用いる場合は、エネルギー密度も比較的高く、インフラの問題もない。従って、従来燃料として一般的に用いられてきたガソリンまたはガソリン類似の炭化水素留分を水素源として、オンボードで改質することが、現段階においては、エネルギー密度、搭載性、インフラストラクチャー、安全性などの観点から最も好都合であるといえる。

【0005】従来の炭化水素系燃料の改質の一実施形態を、以下に例示する。まずニッケル系触媒を用いて、燃料を  $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  程度の高温で改質し、水素含有ガスを得る。改質ガス中には副生したCOが10%程度含有するため、引き続き次式(1)のCO水性ガスシフト反応(CO変成反応)により、 $\text{H}_2$ に変換する。

## 【0006】

## 【化1】



【0007】このCO変成反応は、典型的な熱力学支配反応であり、高温ほど平衡が左に寄ることから、できるだけ低温で効率よく反応を進めることが必要である。しかし、現状は、低温で高活性な触媒がないため、高温型触媒を用いて出来るだけCO濃度を下げおき、次いで、低温型触媒で1%程度にまでCO濃度を下げる。さらに、残留COを、CO選択酸化触媒を用いて40ppm、あるいはそれ以下にまで除去し、燃料電池スタックに送る。

【0008】従って、従来の改質触媒システムは、燃料改質触媒+高温型CO変成触媒+低温型CO変成触媒+CO選択酸化触媒の4ステージの触媒を必要とする。車両への適用に際しては、小型化・軽量化が重要であり、この4ステージある改質触媒システムの容量を減らすことが求められている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記4ステージの触媒において、最も容量を占めるのはCO変成触媒である。したがって、その上流側の燃料改質触媒から排出される水素リッチガス中に含まれるCO濃度を低減させることができれば、改質触媒システムの大幅なダウンサイジングが可能となる。また、各種耐熱対策費用の削減やエネルギー効率の向上を考慮すると、より低温で改質反応を進行させる改質触媒の開発が希求されている。

【0010】上記事項に鑑み、本発明は、比較的低温であっても高い燃料転化率および選択率での燃料改質を実現でき、改質触媒システムの大幅なダウンサイジングを可能にする炭化水素系燃料改質触媒を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討したところ、燃料改質触媒を、壁部を燃料ガスが流通するウォールフロー式にし、壁部に形成されてなる貫通孔に付着物を付着させて微細な細孔を形成することによって、燃料改質触媒の燃料転化率および選択率を高めることができることを見出し、本発明を完成させた。具体的には、以下の構成を有する発明によって、上記課題は解決される。

【0012】請求項1に記載の発明は、壁部を貫通する貫通孔を有するモノリス型支持体と、前記貫通孔内部に付着して前記貫通孔内に細孔を形成してなる付着物と、改質触媒成分とを含み、前記貫通孔を流通することにより、燃料ガスの前記壁部の貫通が可能である、燃料電池用燃料改質触媒である。

【0013】請求項2に記載の発明は、前記付着物が付着した後の貫通孔におけるDー(dV/dD)プロット(Dは前記付着物が付着することにより形成された細孔の孔径であり、Vは該細孔の容積である)が、2以上のピークトップを有することを特徴とする請求項1に記載

(1)

の燃料改質触媒である。

【0014】請求項3に記載の発明は、前記ピークトップは、0.5nm~0.2μmの範囲に存在することを特徴とする請求項2に記載の燃料改質触媒である。

【0015】請求項4に記載の発明は、前記モノリス型支持体の通気孔の端部が交互に目詰めされてなることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の燃料改質触媒である。

10 【0016】請求項5に記載の発明は、前記付着物は、金属酸化物であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の燃料改質触媒である。

【0017】請求項6に記載の発明は、前記モノリス型支持体は、シリカ、アルミナ、ボリア、ジルコニアおよびマグネシアからなる群より選択される1種以上の無機化合物の繊維からなることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の燃料改質触媒である。

20 【0018】請求項7に記載の発明は、前記モノリス型支持体は、コージェライト(2MgO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5SiO<sub>2</sub>)、ムライト(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>)、炭化珪素(SiC)およびスポデュメン(Li<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・4SiO<sub>2</sub>)からなる群より選択される1種以上の無機化合物からなることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の燃料改質触媒である。

【0019】請求項8に記載の発明は、前記モノリス型支持体は、20~1000℃の平均線膨張率が6.0×10<sup>-6</sup>/℃以下である無機化合物からなることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の燃料改質触媒である。

30 【0020】請求項9に記載の発明は、前記モノリス型支持体が有する貫通孔は、平均孔径が2~40μmであることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載の燃料改質触媒である。

【0021】請求項10に記載の発明は、前記モノリス型支持体が有する貫通孔は、平均孔径が2~20μmであることを特徴とする請求項9に記載の燃料改質触媒である。

40 【0022】請求項11に記載の発明は、前記モノリス型支持体が有する貫通孔は、平均孔径が2~10μmであることを特徴とする請求項10に記載の燃料改質触媒である。

【0023】請求項12に記載の発明は、前記改質触媒成分は、前記モノリス型支持体が有する貫通孔内部に配置されてなることを特徴とする請求項1~11のいずれか1項に記載の燃料改質触媒である。

50 【0024】請求項13に記載の発明は、前記改質触媒成分は、前記モノリス型支持体の通気孔表面および前記モノリス型支持体が有する貫通孔内部に配置されてなることを特徴とする請求項1~11のいずれか1項に記載の燃料改質触媒である。



【0025】請求項14に記載の発明は、前記貫通孔内部に配置されてなる改質触媒成分は、改質触媒成分を含有する前記付着物を付着させることによって形成されてなることを特徴とする請求項12または13に記載の燃料改質触媒である。

【0026】

【発明の効果】以上のように構成された本発明によれば、請求項毎に次のような効果を奏する。

【0027】請求項1に記載の燃料電池用燃料改質触媒は、壁部を貫通する貫通孔を有するモノリス型支持体からなり、貫通孔内には、貫通孔表面に付着した付着物によって細孔が形成されてなる。このような構成を有する場合、極めて微細な孔径を有する細孔の作用により、従来方法と比べて低い温度であっても、燃料ガスの水素への転化を十分に進行させることができる。その上、COなどの副生物の生成量を低く抑えることができる。そして、燃料改質触媒によって改質された水素リッチガス中に含まれるCO濃度が低減される結果、該水素リッチガス中に含まれるCO濃度を低減するためのCO変成触媒を簡素化でき、改質触媒システム全体の大幅なダウンサイジングが可能となる。燃料電池自動車に適用した場合においては、車体の軽量化、動力装置の小型化などが可能となる。さらに、従来方法と比較して低温で改質反応を進行させることができるため、反応器などに各種耐熱対策を施す必要を省ける。従って、本発明の燃料改質触媒を用いてなる触媒システムを用いることによって、システムの簡素化、信頼性の向上、設備コストの削減などの効果が得られる。低温で改質反応を進行させることができる他の効果としては、反応温度の昇温に要するエネルギー量が少なくて済むため、エネルギー効率が高まる

【0028】請求項2に記載の発明にあつては、前記付着物によって形成された細孔に関する $D - (dV/dD)$ プロットにおいて2以上のピークトップを生ぜしめる付着物を付着させることによって、燃料改質触媒による燃料ガスの燃料転化率および選択率を効果的に向上させることができる。このような効果が得られるメカニズムは現段階では不明であるが、いわゆるマイクロ反応器として作用する貫通孔内部の細孔のサイズがある程度の分布を有することで、分子拡散が促進されるためではないかと考えられる。

【0029】請求項3に記載の発明にあつては、前記 $D - (dV/dD)$ プロットにおけるピークトップが、 $0.5\text{ nm} \sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に存在するような付着物を付着せしめることによって、高い燃料転化率および選択率を発現させることができる。本発明の燃料改質触媒を用いた燃料改質反応は、比較的高温で反応が進行するため、このような細孔を有する貫通孔内部に燃料ガスを流通させた場合に、顕著な効果が発現する。

【0030】請求項4に記載の発明にあつては、モノリ

ス型支持体の通気孔を交互に目詰めすることによって、改質触媒成分のガス接触面積を高めることができ、圧力損失を高めずに、燃料転化率の向上が図れる。

【0031】請求項5に記載の発明にあつては、金属酸化物をモノリス型支持体の壁部を貫通する貫通孔内部に固定させて、微細な細孔を形成することによって、燃料転化率および選択率の高い燃料改質触媒を得ることができる。

【0032】請求項6に記載の発明にあつては、モノリス型支持体を、シリカ、アルミナ、ボリア、ジルコニアおよびマグネシアからなる群より選択される1種以上の無機化合物の繊維から形成した場合、繊維間の空間を利用して燃料ガスが貫通する壁部を好適に作製することができる。また、繊維の太さと密度の調整によって、貫通孔のサイズを簡便に制御できるため、モノリス型支持体の製造も容易である。

【0033】請求項7に記載の発明にあつては、モノリス型支持体を、コージェライト( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )、ムライト( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、炭化珪素(SiC)、スポデュメン( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ )から選ばれた1種以上の無機化合物から形成することにより、燃料転化率および選択率の高い燃料改質触媒を得ることができる。

【0034】請求項8に記載の発明にあつては、モノリス型支持体を $20 \sim 1000^\circ\text{C}$ の平均線膨張率が $6.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である無機化合物から形成することによって、熱衝撃に優れた燃料改質触媒とすることができる。このような優れた熱衝撃性を有する場合、改質反応中の熱応力による割れを防止することができ、高い燃料転化率を長期間に渡って維持することができる。即ち、耐久性に優れた燃料改質触媒とすることができる。

【0035】請求項9に記載のように、モノリス型支持体の壁部に形成された、壁部を貫通する貫通孔の平均孔径が $2 \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ である場合、高LHSV(Liquid Hourly Space Velocity)条件下においても、燃料ガスの吹き抜けを抑制し高い燃料転化率を確保できる。

【0036】請求項10に記載のように、モノリス型支持体の壁部に形成された、壁部を貫通する貫通孔の平均孔径が $2 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ である場合、改質触媒成分と燃料ガスとの接触効率をいっそう高めることができる。このため、優れた燃料転化率および選択率を維持した上で、改質温度の低下が図れる。

【0037】請求項11に記載のように、モノリス型支持体の壁部に形成された、壁部を貫通する貫通孔の平均孔径が $2 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である場合、改質触媒成分と燃料ガスとの接触効率をさらによりいっそう高めることができる。このため、優れた燃料転化率および選択率を維持した上で、改質温度のさらなる低下が図れる。

【0038】請求項12に記載の発明にあつては、改質



触媒成分をモノリス型支持体の壁部に形成されてなる貫通孔内部に担持させることによって、燃料改質触媒の燃料転化率および選択率を高めることができる。

【0039】請求項13に記載の発明にあつては、改質触媒成分をモノリス型支持体の壁部およびモノリス型支持体の通気孔表面に形成することによって、燃料改質触媒の燃料転化率および選択率をより一層高めることができる。

【0040】請求項14に記載の発明にあつては、貫通孔に付着させる付着物に予め改質触媒成分を含有させて、貫通孔内部に付着させてなるため、改質触媒成分を後から貫通孔内部に分散担持させる場合と比較して、工程を簡略化できる。また、貫通孔内部の改質触媒成分の分布制御が容易である。

【0041】

【発明の実施の形態】本発明は、壁部を貫通する貫通孔を有するモノリス型支持体と、前記貫通孔内部に付着して前記貫通孔内に細孔を形成してなる付着物と、改質触媒成分とを含み、前記貫通孔を流通することにより、燃料ガスの前記壁部の貫通が可能である、燃料電池用燃料改質触媒である。まず、本発明の燃料改質触媒におけるガスの流れと改質反応について図面を参照しながら説明する。

【0042】図1は、本発明に用いるモノリス型支持体の壁部の断面構造を表す模式図である。本発明の燃料改質触媒を構成するモノリス型支持体は、壁部1を貫通する貫通孔2を有する。貫通孔2は図1に示すように複雑に絡み合った状態であってもよく、貫通孔それぞれが独立して壁部を貫通してなるものであってもよい。貫通孔2内部には、金属酸化物などの付着物3が付着し、これにより貫通孔2の孔径が縮小される。しかしながら、付着物3によって貫通孔2を閉塞させるものではなく、燃料ガスは図1に示すように孔径が縮小された貫通孔2を流通することにより、壁部1を貫通して流通可能となっている。さらに、この付着物3には微小な細孔が存在しており（図示せず）、燃料ガスは貫通孔2を流通する間に該微小な細孔内部で反応する。改質触媒成分（図示せず）が担持される部位は特に限定されるものではなく、後述するように付着物3に包含されて貫通孔2内部に担持される形態や、壁部1の表面に塗布形成される形態など各種形態が挙げられる。

【0043】モノリス型支持体を、このような「ウォールフロー」式にした場合、燃料ガスから水素への燃料転化率を高めることができ、その上、COなどの副生物の生成量を低減できる（選択率の向上）。燃料転化率および選択率が高くなるメカニズムは不明であるが、燃料ガスが縮小貫通孔を流通する間に、付着物3に存在する微小な細孔がいわゆるマイクロ反応器として有効に作用するためではないかと考えられる。

【0044】用いられる付着物は、燃料ガスの流れによ

って容易に剥がれ落ちたりしないものであれば特に限定されるものではないが、金属酸化物が例示できる。金属酸化物の具体例としては、アルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニア、チタニア、シリカーアルミナ、ゼオライトなどが挙げられる。金属酸化物のサイズは、特に限定されるものではなく、付着しやすさや、反応性、耐久性などを考慮して決定すればよい。ただし、モノリス型支持体の壁部に形成されている貫通孔内部に付着させる場合には、この貫通孔の孔径よりも小さいことが必要となる。一般的には、 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 程度の粒子径を有する粉末状金属酸化物が適切である。比表面積も特に限定されるものではないが、 $60 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度のものをを用いるとよい。

【0045】貫通孔2への付着物3の付着に関して、付着物3によって形成される細孔の孔径をD、該細孔の容積をVとしたときの、 $D - (dV/dD)$ プロット〔横軸：D、縦軸： $(dV/dD)$ 〕が2以上のピークトップを有することが好ましい。これにより、燃料改質触媒による燃料ガスの燃料転化率および選択率を効果的に向上させることができる。このような効果が得られるメカニズムは現段階では不明であるが、いわゆるマイクロ反応器として作用する微小な細孔のサイズがある程度の分布を有することで、細孔内部および貫通孔内部での分子拡散が促進されるためではないかと考えられる。なお、本発明において「ピークトップ」とは、統計上の誤差に基づくピークを除いた、実質的なピークのトップを意味する。従って、ノイズにより生じたピークはピークとしてカウントしない。

【0046】なお、前記 $D - (dV/dD)$ プロットにおけるピークトップは、 $0.5 \text{ nm} \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲に存在している場合、高い燃料転化率および選択率が発現するため好ましい。本発明の燃料改質触媒を用いた燃料改質反応は、比較的高温で反応が進行するため、このような孔径の狭い流路に流通させた場合に、顕著な効果が得られる。2以上のピークトップを有する（即ち、細孔のサイズがある程度の分布を有する）ことにより生じる分子拡散効果を効果的に高めるためには、 $0.5 \sim 10 \text{ nm}$ のメソ領域に少なくとも1つのピークトップ、 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ のマクロ領域に少なくとも1つのピークトップを有していることが好ましい。なお、微小な細孔の孔径は、 $\text{N}_2$ 吸着を用いた容量法、水銀圧入法などの一般的な手段によって測定することができる。細孔分布を求める場合には、BJH式、DR式などを用いるのが一般的である（触媒学会編、触媒講座3、固体触媒のキャラクタリゼーション、講談社、p210-213）。

【0047】モノリス型支持体は、燃料ガスが壁部を貫通して流通できるものであれば特に限定されるものではなく、モノリス型支持体の大きさも特に限定されるものではなく、燃料改質触媒が適用される装置が必要とする

改質能力に応じて決定すればよい。モノリス型支持体の製造方法としては、無機化合物の繊維から形成する方法や、多孔質構造を有する無機化合物を用いる方法が挙げられる。

【0048】モノリス型支持体の通気孔は、その端部が交互に目詰めされていることが好ましい。この作用について図2および図3を参照しながら説明する。図2は、本発明に係る燃料改質触媒の一実施形態（ウォールフロー式）を示す概観断面図である。図3は、従来の燃料改質触媒の一実施形態（フロースルー式）を示す外観断面図である。図中、矢印は燃料ガスの流れを示す。まず、改質される燃料ガスが、外部からモノリス型支持体の通気孔の一端に供給される。図3に示す従来の燃料改質触媒においては、燃料ガスは通気孔を流通して通気孔の他端から排出される。燃料改質反応は、モノリス型支持体の壁部表面（通気孔表面）に配置された改質触媒成分の作用によって進行する。しかしながら、燃料ガスと燃料改質触媒との接触表面積が少ないため、燃料転化率はそれほど高くない。また、フロースルー式の改質触媒成分を用いた場合、燃料ガス流量が大きくなると、改質触媒成分と接触することなく、突き抜けて排出される割合が多くなるため、反応効率はある程度低下せざるを得ない。この点、図2に示す本発明に係る燃料改質触媒においては、供給された燃料ガスは、モノリス型支持体の壁部に形成されてなる貫通孔を通じて隣接する通気孔に流出することができる。このとき、図2に示すように隣接する通気孔の端部を交互に目詰めすることによって、モノリス型支持体の壁部に形成された貫通孔を経た隣接する通気孔への燃料ガスの流通促進が図れ、燃料ガスと燃料改質触媒成分との接触表面積が増大する。その結果、燃料転化率および選択率を向上させることができる。なお、本発明において「通気孔」とは、モノリス型支持体における燃料ガス供給口から燃料ガス出口（目詰めされている場合には、供給口または出口の目詰め部）までの通常はミリメートルオーダー程度のサイズの孔をいう。一方、「貫通孔」とは、モノリス型支持体の壁部に形成されてなるマイクロメートルオーダーの孔をいう。

【0049】モノリス型支持体の目詰めは、セラミックスなどの目詰め材料を含むスラリーを準備し、これを目詰めすることを所望する部位に塗布、続いて焼成することによって行うことができる。

【0050】モノリス型支持体を無機化合物の繊維から形成する場合に使用される無機化合物の具体例としては、シリカ、アルミナ、ボリア、ジルコニア、マグネシアなどが挙げられる。これらを組み合わせて用いてもよい。モノリス型支持体に成形するには、これらの無機化合物繊維を束ねてプレスして、まずシート状のペーパーに加工し、これを用いてハニカム形状とするなどの手法を用いればよい。

【0051】多孔質構造を有する無機化合物の具体例と

しては、コージェライト（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）、ムライト（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）、炭化珪素（ $\text{SiC}$ ）、スポデュメン（ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ）などが挙げられる。これらを組み合わせて用いてもよい。これらの材料から、公知技術を用いてモノリス型支持体に成形することができる。

【0052】これらの材料は、良好な耐熱衝撃性を有するため、高温にさらされる改質触媒の支持体として適している。上記以外の材料でも、 $20 \sim 1000^\circ\text{C}$ の平均線膨張率が $6.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下のものを好適に適用できる。燃料改質触媒の耐久性を高めるためには、モノリス型支持体を構成する無機化合物の貫通孔内部に、ゼオライトなどの無機多孔質体からなる層（無機多孔質体層）を形成することも有効である。このような無機多孔質体層を形成した場合、モノリス型支持体の熱膨張によるモノリス型支持体を構成する無機化合物の破壊を抑制でき、長期間に渡って優れた改質性能を維持することができる。ゼオライトとしては、MFI型ゼオライト、モルデナイト、ベータゼオライト、FAU（フォージャサイト）型ゼオライト、FER（フェリエライト）型ゼオライト、ERI（エリオナイト）型ゼオライト、LTL（L型）型ゼオライト、CHA（チャバサイト）型ゼオライト等のゼオライトが挙げられる。

【0053】使用するモノリス型支持体の壁部を貫通する貫通孔の平均孔径は、 $2 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましい。平均孔径が $2 \mu\text{m}$ 未満である場合には、例えば $\text{SV} = 100,000 \text{ h}^{-1}$ 以上の高SV条件での圧力損失が大きくなる恐れがある。逆に、 $40 \mu\text{m}$ を超える場合には、貫通孔内部に形成される微細な細孔を十分に活用でき、その結果、燃料転化率および選択率が低下する恐れがある。改質触媒成分と燃料ガスとの接触表面積の向上により、燃料転化率および選択率のさらなる向上を図る観点からは、モノリス型支持体が有する貫通孔の平均孔径は、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。モノリス型支持体が有する貫通孔の平均孔径は、例えば水銀ポロシメーターによって測定することができる。

【0054】本発明の燃料改質触媒に用いられる改質触媒成分は、特に限定されるものではない。現在公知の触媒を用いてもよく、新規に開発された触媒を用いた場合であっても本発明の構成を備えている場合には勿論本発明の技術的範囲に属するものである。現在公知の触媒について例示すると、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）、白金（Pt）、ニッケル（Ni）などが挙げられる。改質触媒成分の担持量は、用途や使用する支持体などにおうじて決定すればよく一義的に規定できるものではないが、 $0.2 \sim 20 \text{ g/リットル}$ 程度が一般的である。

【0055】改質触媒が配置される部位は、燃料ガスと接触して効果的な改質が行えるのであれば特に限定され



るものではない。例えば、モノリス型支持体の通気孔表面に改質触媒成分を含有する触媒層を形成することができる。また、貫通孔内部に配置してもよい。図2に示すように、通気孔表面に触媒層を形成し、かつ、壁部の貫通孔内部にも改質触媒成分を配置させてもよい。モノリス型支持体の壁部に設けられた貫通孔による効果的な改質を最大限活用するためには、壁部の貫通孔内部に改質触媒成分を配置することが好ましい。しかしながら、壁部の貫通孔内部に改質触媒成分を配置しない形態を排除するものではなく、例えば通気孔表面に触媒層を形成しただけの構成であってもよい。この場合であっても、フロースルー式(図3参照)のハニカム触媒と比較すれば、形成された触媒層内部を燃料ガスが貫通して流通するため燃料転化率の向上を図ることができる。なお、通気孔表面に触媒層を形成する場合には、燃料ガスが触媒層を貫通できるように孔を形成することが好ましい。具体的には、触媒層を形成する燃料改質触媒の粒子を比較的粗くし、形成される孔の孔径とモノリス型支持体が有する貫通孔の孔径とが、同程度となるようにすることが好ましい。このようにすることによって、反応に寄与する改質触媒成分の有効率を高めることができる。

【0056】貫通孔2内部の付着物3は、改質触媒成分を予め含んだ化合物を用意し、付着させることによって形成することが好ましい。このように予め改質触媒成分を含有させた上で付着物3を付着させる場合、工程的に有利である。即ち、改質触媒成分を貫通孔内部に配置することを所望する場合に、予め改質触媒成分を含んだ化合物を付着させて付着物3とするだけでよい。これに対し、付着物3を形成した後に分散担持させる場合は、工程の複雑化を招来する。その上、予め改質触媒成分を含有させておく方式を採用する場合、貫通孔内部の改質触媒成分の分布制御が容易であるという利点も有する。

【0057】なお、本発明の燃料改質触媒によって改質される燃料ガスは、特に限定されるものではなく、炭化水素系燃料を含むガスが典型例として挙げられる。炭化水素系燃料は、ガソリン、灯油、軽油、天然ガス(LNG)、ナフサ、重油、アスファルト等が挙げられる。これらは組み合わせて用いてもよい。また、燃料ガスは、空気や水蒸気などの炭化水素系燃料以外の成分を必要に応じて含んでいてもよい。

【0058】続いて、本発明の燃料改質触媒の製造方法について説明する。ただし、以下の方法は一実施形態に過ぎず、例示する方法に限定されるものではない。例えば、使用する改質触媒成分の担持方法や、塗布された改質触媒成分からなるスラリーの乾燥方法などは、製造する燃料改質触媒のサイズや種類などに応じて従来方法に準じて適宜決定すればよい。

【0059】まず、モノリス型支持体を準備する。使用するモノリス型支持体は上記説明したものをを用いることができるため、ここでは説明を省略する。

【0060】モノリス型支持体が有する貫通孔内部に付着物を付着させるにあたっては、付着物からなるスラリーをまず準備する。スラリーの調製は触媒の作成にあたって通常用いることができる方法を採用できる。スラリー中に含まれる付着物の量および媒体の量は、含浸やスラリー吹き付けの際の作業性を考慮して適量を含ませればよい。モノリス型支持体に吹き付けるスラリー量を一定にする場合には、スラリー中の付着物量の調整によってモノリス型支持体における付着物の配置量を調節できる。

【0061】モノリス型支持体の壁部に形成されている貫通孔内部に付着物を浸透させるには、スラリーをモノリス型支持体に吹き付けて、真空吸引する操作を繰り返せばよい。繰り返し回数は、スラリー中に含まれる付着物濃度と付着物の付着量とを考慮して決定される。例えば、付着物濃度が1g/リットルのスラリーを用いて10gの付着物を担持させたい場合には、「スラリー1リットルを吹き付け→真空乾燥」を10サイクル繰り返すなどの方法を用いることができる。噴霧は、例えば、遠心方式、二流体ノズル方式、高圧ノズル方式などを採用できる。

【0062】その後、熱風乾燥してスラリーの溶媒を揮発させる。熱風乾燥の温度は、揮発させるスラリーの溶媒の沸点を考慮して決定すればよい。水を溶媒として用いた場合には、100～200℃程度の熱風を用いることが一般的である。乾燥熱源は、スチーム、電気ヒータなどによって加熱された空気を用いることができる。

【0063】乾燥後に、モノリス型支持体を焼成することによって付着物を貫通孔内部に固定させる。焼成は、空気中で行っても良いし、窒素やアルゴンなどの実質的に酸素を含まないガス雰囲気下で行っても良い。焼成条件は、400～500℃で1～4時間程度行うのが一般的である。

【0064】付着物が貫通孔内部に付着されたモノリス型支持体に改質触媒成分を配置するには、改質触媒成分が含まれる水溶液にモノリス型支持体を含浸させ、乾燥、焼成工程を施すとよい。乾燥熱源は、スチーム、電気ヒータなどによって加熱された空気を用いることができる。一般的な熱風の温度は100～200℃である。また、焼成は、400～500℃で1～4時間程度行うのが一般的である。

【0065】このような工程によって、本発明に係る燃料改質触媒を得ることができるが、貫通孔内部に付着させる付着物として、ロジウムなどの改質触媒成分を担持した金属酸化物等を用いる場合には、スラリーを調製する前に、予め改質触媒成分を担持させる。このような工程を経ることにより、付着物を付着させた後の触媒担持工程を省略できる。予め改質触媒成分を担持させには、付着物として金属酸化物を使用し、担持効率を高めるために粉末状態のものを使用するとよい。

【0066】また、モノリス型支持体の通気孔表面に改質触媒成分からなる触媒層を形成する場合には、上記方法によって調製したスラリーを吹き付ける手法や、スラリーを塗布する手法などが挙げられる。これらの工程の後には、上述と同様の乾燥工程および焼成工程を行うとよい。

【0067】

【実施例】以下、本発明の燃料改質触媒を実施例及び比較例を用いて更に詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0068】＜実施例1＞平均粒子径1.5 $\mu$ m、比表面積220m<sup>2</sup>/gの活性アルミナ( $\gamma$ アルミナ)に、水と硝酸酸性アルミナゾルを1質量%添加し、ボールポットミルを用いてスラリー化した。

【0069】他方、壁部を貫通する貫通孔(平均孔径30 $\mu$ m)が全体に渡って形成されているラボスケール試験用コージェライト製ハニカム形状のモノリス型支持体(40ml:Φ35mm)を用意した。なお、このモノリス型支持体は、1平方インチ当り約200セルの通気孔を有し、通気孔は交互に目詰めされているものを用いた。モノリス型支持体の壁厚は0.4mmであった。

【0070】この交互に目詰めされたモノリス型支持体に、上記スラリーを吹き付けた後、真空吸引する工程を数回繰り返すことにより貫通孔内部にスラリーを浸透さ\*

$$\text{転化率(\%)} = \frac{\text{入口ガス濃度} - \text{出口ガス濃度}}{\text{入口ガス濃度}} \times 100 \quad (2)$$

【0074】からイソオクタンの転化率を計算した。燃料ガス供給量は、標準状態換算値で40リットル/分とした。また、ガス空間速度は60,000h<sup>-1</sup>とした。水素濃度の測定は、ドライ・N<sub>2</sub>フリー条件化で測定した。燃料転化率は89%であり、水素濃度は53.4体積%、CO濃度は4.7体積%であった。結果を燃料改質触媒の仕様と併せて表1に示す。

【0075】＜実施例2＞交互に目詰めされたコージェライト製モノリス型支持体として、壁部を貫通する貫通孔の平均孔径が40 $\mu$ mのものを用いた以外は、実施例1と同様にして燃料改質触媒を作製した。モノリス型支持体におけるアルミナの担持量は、約110g/Lであった。モノリス型支持体が有する貫通孔内部に付着物によって最終的に形成された細孔の孔径と容積との関係をD-(dV/dD)プロットを作成することによって調査したところ、孔径5.5nmおよび0.15 $\mu$ mにおいてピークトップを有していた。

【0076】実施例1と同様にして燃料改質触媒の性能を評価したところ、燃料転化率は85%であり、水素濃度は51%、CO濃度は4.5体積%であった。結果を燃料改質触媒の仕様と併せて表1に示す。

【0077】＜実施例3＞活性アルミナに、さらに平均粒子径1.2 $\mu$ m、シリカ/アルミナ比が約32のMF1ゼオライトを約35質量%加えてスラリーを調製した

\* せた。次いで、120℃の熱風で乾燥させ、さらに、400℃で焼成させることによって、貫通孔内部にアルミナ粒子を固定した。モノリス型支持体におけるアルミナの担持量は、約100g/Lであった。

【0071】このアルミナ粒子が固定されたモノリス型支持体を、ロジウム(Rh)濃度が2.2質量%の硝酸ロジウム水溶液に含浸させ、120℃の熱風で0.5時間乾燥させ、さらに、500℃で2時間焼成した。その結果、ロジウムを約0.3質量%担持してなる燃料改質触媒が得られた。モノリス型支持体が有する貫通孔内部に付着物によって最終的に形成された細孔の孔径と容積との関係をD-(dV/dD)プロットを作成することによって調査したところ、孔径5.5nmおよび0.15 $\mu$ mにおいてピークトップを示した。

【0072】この燃料改質触媒の性能を、触媒評価用の固定床流通型反応装置を用いて以下の方法により評価した。ガソリンのモデル炭化水素燃料は、イソオクタン(C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>)とし、イソオクタン=3.5体積%、空気=55体積%、水蒸気=41.5体積%の組成の燃料ガスを用いて、450℃の条件で改質反応を行った。触媒出口ガスは、ガスクロマトグラフで分析し、下記式(2)：

【0073】

【数1】

以外は、実施例1と同様にして燃料改質触媒を作製した。モノリス型支持体におけるアルミナの担持量は、約100g/Lであった。モノリス型支持体が有する貫通孔内部に付着物によって最終的に形成された細孔の孔径と容積との関係をD-(dV/dD)プロットを作成することによって調査したところ、孔径0.55nm、5.0nmおよび0.11 $\mu$ mにおいてピークトップを有していた。

【0078】実施例1と同様にして燃料改質触媒の性能を評価したところ、燃料転化率は94%であり、水素濃度は56.5%、CO濃度は4.7体積%であった。結果を燃料改質触媒の仕様と併せて表1に示す。

【0079】＜実施例4＞活性アルミナを、予め、ロジウム濃度が4.2質量%の硝酸ロジウム水溶液に含浸し、120℃の熱風で0.5時間乾燥させ、さらに、500℃で2時間焼成させることにより、ロジウムが約2質量%担持されたロジウム/アルミナ触媒粉末を得た。このロジウム/アルミナ触媒粉末を、水と硝酸酸性アルミナゾルを1質量%添加し、ボールポットミルを用いてスラリー化した。実施例1と同様の手順で、このスラリーをモノリス型支持体に浸透、分散担持させることにより、燃料改質触媒を作製した。モノリス型支持体におけるアルミナの担持量は、約90g/Lであった。モノリス型支持体が有する貫通孔内部に付着物によって最終的



に形成された細孔の孔径と容積との関係を $D-(dV/dD)$ プロットを作成することによって調査したところ、孔径7.5nmおよび0.18 $\mu m$ においてピークトップを有していた。

【0080】実施例1と同様にして燃料改質触媒の性能を評価したところ、燃料転化率は86%であり、水素濃度は52%、CO濃度は4.9体積%であった。結果を燃料改質触媒の仕様と併せて表1に示す。

【0081】＜実施例5＞活性アルミナとして $\alpha$ アルミナ（平均粒子径7.5 $\mu m$ ）を用いた以外は、実施例4の方法に準拠してロジウムが約1.8質量%担持されたロジウム/アルミナ触媒粉末を得た。このロジウム/アルミナ触媒粉末に、水と硝酸酸性アルミナゾルを1質量%添加し、ボールポットミルを用いてスラリー化した。このスラリーを実施例1で得られた燃料改質触媒に吹き付けて、モノリス型支持体の通気孔表面にアルミナの担持量が約160g/Lの触媒層を形成した（図2参照）。その後、乾燥・焼成して燃料改質触媒を完成させた。従って、貫通孔内部に配置されたアルミナ量とモノリス型支持体外壁に担持されたアルミナ量との合計量は、約260g/Lである。モノリス型支持体が有する貫通孔内部に付着物によって最終的に形成された細孔の孔径と容積との関係を $D-(dV/dD)$ プロットを作成することによって調査したところ、孔径5.5nmおよび0.15 $\mu m$ においてピークトップを有していた。

【0082】実施例1と同様にして燃料改質触媒の性能を評価したところ、燃料転化率は97%であり、水素濃度は52%、CO濃度は5.1体積%であった。結果を燃料改質触媒の仕様と併せて表1に示す。

【0083】＜実施例6＞活性アルミナとして平均粒子径が0.6 $\mu m$ の活性アルミナを用い、壁部を貫通する貫通孔の平均孔径が約10 $\mu m$ の炭化珪素製ハニカム形状のモノリス型支持体を用いた以外は、実施例1と同様にして燃料改質触媒を作製した。モノリス型支持体におけるアルミナの担持量は、約90g/Lであった。モノリス型支持体が有する貫通孔内部に最終的に形成された細孔の孔径と容積との関係を $D-(dV/dD)$ プロットを作成することによって調査したところ、孔径4.5nmおよび0.11 $\mu m$ においてピークトップを有していた。

【0084】実施例1と同様にして燃料改質触媒の性能を評価したところ、燃料転化率は92%であり、水素濃度は55%、CO濃度は5.5体積%であった。結果を燃料改質触媒の仕様と併せて表1に示す。

【0085】＜実施例7＞壁部を貫通する貫通孔の平均孔径が4 $\mu m$ の炭化珪素製ハニカム形状のモノリス型支持体を用いた以外は、実施例6と同様にして燃料改質触媒を作製した。モノリス型支持体におけるアルミナの担持量は、約50g/Lであった。モノリス型支持体が有する貫通孔内部に付着物によって最終的に形成された細孔の孔径と容積との関係を $D-(dV/dD)$ プロットを作成することによって調査したところ、孔径4.5nmおよび0.11 $\mu m$ においてピークトップを有していた。

【0086】実施例1と同様にして燃料改質触媒の性能を評価したところ、燃料転化率は78%であり、水素濃度は46%、CO濃度は4.2体積%であった。結果を燃料改質触媒の仕様と併せて表1に示す。

【0087】＜比較例1＞交互に目詰めされたハニカム形状のモノリス型支持体の代わりに、1平方インチ当たり約200セルの通気孔を有する通常のフロースルー式のモノリス型支持体（図3参照）を用いた以外は、実施例1と同様にして燃料改質触媒を作製した。モノリス型支持体におけるアルミナの担持量は、約200g/Lであった。

【0088】実施例1と同様にして燃料改質触媒の性能を評価したところ、燃料転化率は60%であり、水素濃度は36%、CO濃度は5.6体積%であった。結果を燃料改質触媒の仕様と併せて表1に示す。

【0089】＜比較例2＞交互に目詰めされたハニカム形状のモノリス型支持体に、実施例1の方法に準拠して、直接硝酸Rhの水溶液を含浸担持することにより、燃料改質触媒を作製した。

【0090】実施例1と同様にして燃料改質触媒の性能を評価したところ、燃料転化率は25%であり、水素濃度は15%、CO濃度は3.4体積%であった。結果を燃料改質触媒の仕様と併せて表1に示す。

【0091】

【表1】

実施例	触媒仕様						触媒性能		
	支持体成分	貫通孔孔径/ $\mu\text{m}$	付着物成分	付着物粒子径/ $\mu\text{m}$	担持量/ $\text{g/L}^{-1}$	細孔孔径ビーク	燃料転化率/%	水素濃度/%	CO濃度/%
実施例1	コーゼライト	30	アルミナ	1.5	100	0.15 $\mu\text{m}$ 5.5nm	89	53.4	4.7
実施例2	コーゼライト	40	アルミナ	1.5	110	0.15 $\mu\text{m}$ 5.5nm	85	51	4.5
実施例3	コーゼライト	30	アルミナ ゼライト	1.5 1.2	100	0.11 $\mu\text{m}$ 5.0nm 0.55nm	94	56.5	4.7
実施例4	コーゼライト	30	Rh/ アルミナ	2.2	90	0.18 $\mu\text{m}$ 7.5nm	86	52	4.9
実施例5	コーゼライト	30	アルミナ	1.5 7.5	260	0.15 $\mu\text{m}$ 5.5nm	97	52	5.1
実施例6	SiC	10	アルミナ	0.6	90	0.11 $\mu\text{m}$ 4.5nm	92	55	5.5
実施例7	SiC	4	アルミナ	0.6	50	0.11 $\mu\text{m}$ 4.5nm	78	46	4.2
比較例1	コーゼライト	40	アルミナ	1.5	200	40 $\mu\text{m}$	60	36	5.6
比較例2	コーゼライト	30	ナシ	-	-	30 $\mu\text{m}$	25	15	3.4

【0092】表1に示す通り、実施例の各触媒は、比較例1のフロースルー型燃料改質触媒および比較例2の付着物が付着されていない燃料改質触媒の性能に比べて、燃料転化率に優れていた。また、反応後のガス中のCO濃度は、実施例と比較例とで同等の結果が得られた。したがって、水素とCOとの選択率に換算すれば、本発明に係る燃料改質触媒は、水素ガスの生成に関する選択率に優れているといえる。

20\* 【図面の簡単な説明】

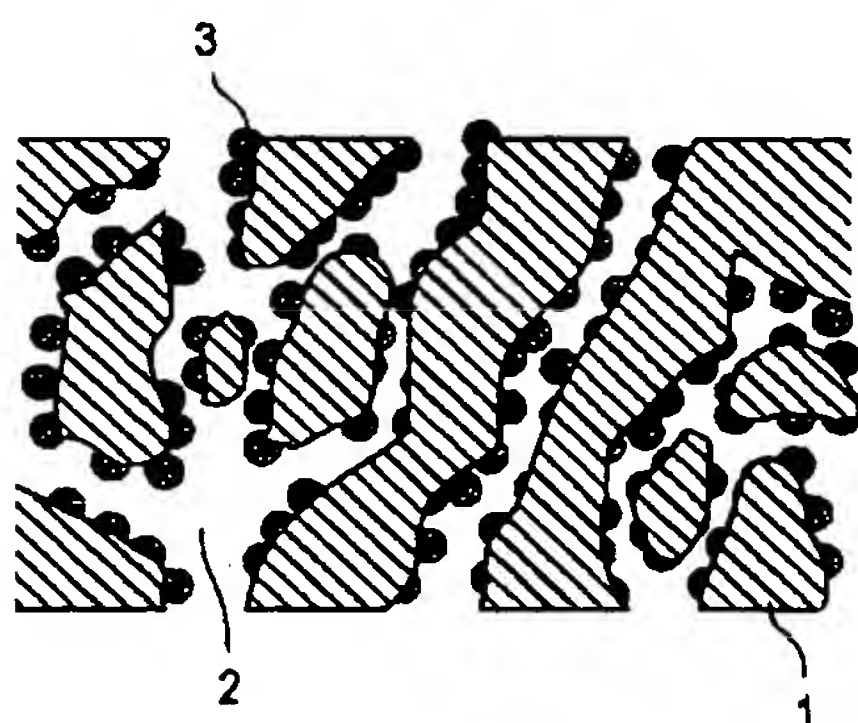
【図1】 本発明に係るモノリス型支持体の壁部の断面構造を表す模式図である。

【図2】 ウォールフロー式燃料改質触媒の構造を表す断面模式図である。

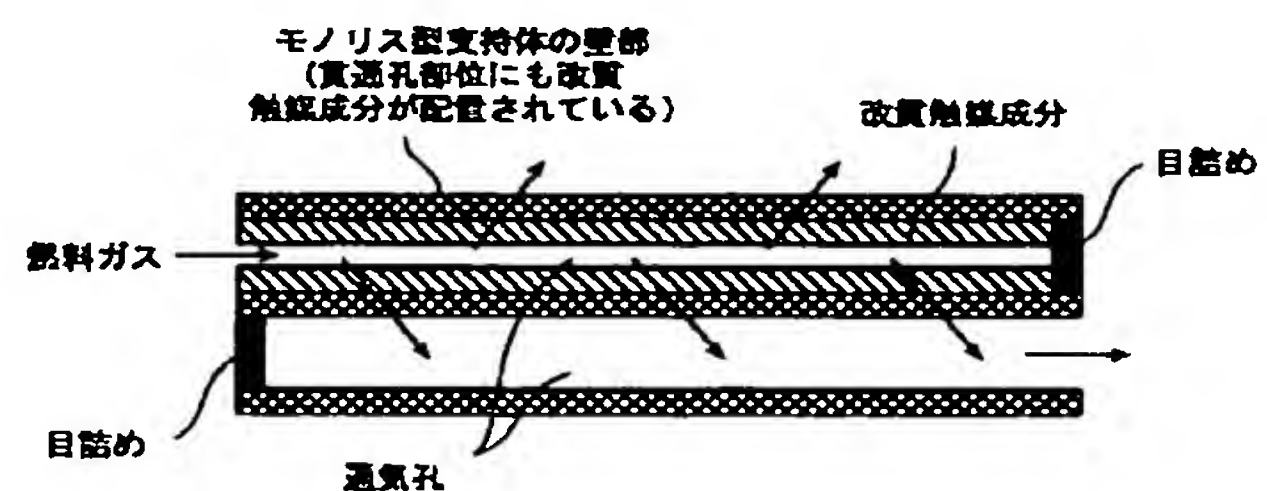
【図3】 フロースルー式燃料改質触媒の構造を表す断面模式図である。

\*

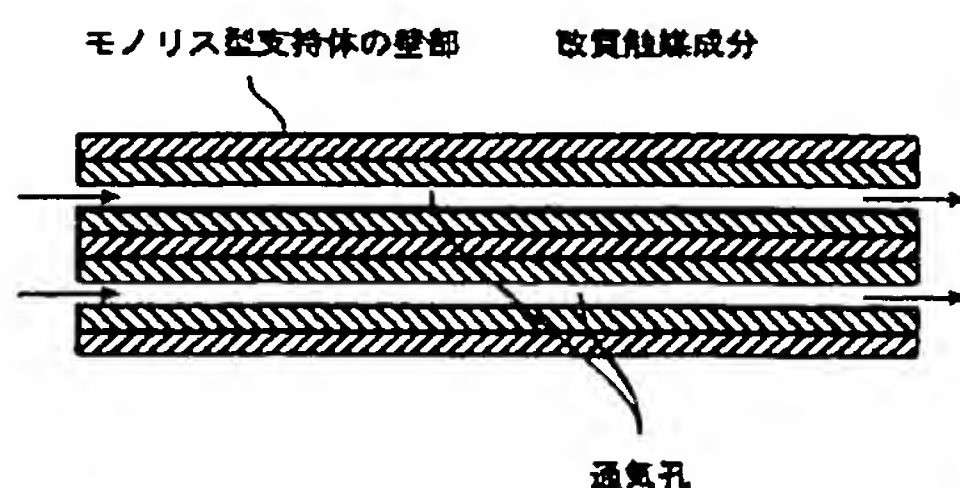
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターム(参考)

// H O 1 M 8/06

H O 1 M 8/06

G

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA11 BA01A BA01B  
BA02A BA05A BA06A BA07B  
BA13A BA13B BB01A BB02A  
BB02B BB04A BB06A BB15A  
BB15B BC04A BC16A BC71A  
BC71B BD02A BD03A BD05A  
BD05B CC17 CC25 CC32  
EA13 EA19 EA25 EA27 EB10  
EB17X EB17Y EC27 ZA11B  
4G140 EA03 EA04 EA06 EA07 EC08  
5H027 AA02 BA01 BA16 BA17